PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM STOWARZYSZENIA „CHEMICZNY INSTYTUT BADAWCZY“ WE LWOWIE I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO W WARSZAWIE

NR. 4. LWÓW, KWIECIEŃ 1925. ROCZNIK IX.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

Prof. CZ. GRABOWSKI i JAKÓB BORNSTEIN.

ZJAWISKA W KOLUMNIE REKTYFIKACYJNEJ W OŚWIETLENIU GRAFICZNEM.

(Ciąg dalszy.)

III. Pierwsza metoda badania rektyfikacji ciągłej z uwzględnieniem zawartości cieplnych.

$$[K = f(t)].$$

Sposobem, w rozdziale II wyłożonym, badać kolumnę możemy wtedy, gdy zrobimy założenie, że zawartość cieplna badanej mieszaniny jest stale jednakową i niezależną od temperatury i wzajemnego stosunku składników przynajmniej w granicach temperatur, panujących w kolumnie. Założenie takie wprowadza w nasze badania pewne niedokładności i dla niektórych mieszanin może okazać się wprost niedopuszczalnem.

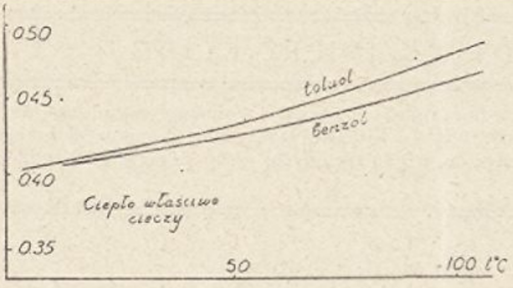
Chcąc otrzymać rezultaty bliższe rzeczywistości, należało uwzględnić pominięte zawartości cieplne.

Aby określić zawartości cieplne różnych możliwych mieszanin benzolu z toluolem w stanie cieczy i w stanie pary w temperaturach wrzenia, ustaliliśmy przedewszystkiem krzywe 1) ciepła właściwego tych składników w stanie cieczy i w stanie pary (rys. 11 i 12), 2) ciepła parowania (rys. 13).

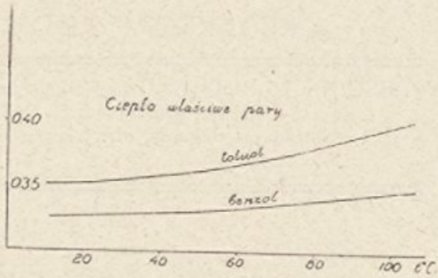
Wykresy dla ciepła właściwego cieczy ustaliliśmy według danych zaczerpniętych z tablic Landolta i tablic międzynarodowych t. I, a ciepło parowania według zcałkowanego wzoru Clausiusza i Clapayrona

$$r = \frac{1,985}{M} \frac{T_1 \times T_2}{(T_2 - T_1)} ln \frac{p_2}{p_1} \frac{Kal}{kg}$$

(gdzie M ciężar molowy substancji, r ciepło parowania przyjęte jest jako stałe w granicach $T_2 - T_1 = 2^0$ C, a także przyjmując, że objętość cieczy w badanych temperaturach jest nieznaczna i określając objętość pary według praw gazu doskonałego $pv = RT$).



Rys. 11.



Rys. 12.

Ciepło właściwe pary przegrzanej określiliśmy według wzoru

$$C_p = C_c + \frac{dr}{d_t}$$

(gdzie C_p — ciepło właściwe pary, C_c — ciepło właściwe cieczy) [1]).

Z wykresu prężności (rys. 1) określaliśmy dla temperatury wrzenia mieszaniny stopień przegrzania składnika (t. j. różnicę pomiędzy temperaturą wrzenia mieszaniny i temperaturą pary nasyconej tej samej prężności, co ciśnienie cząstkowe składnika w danej mieszaninie). Przyjmując, że zmieszanie składników nie daje efektu cieplnego, obliczyliśmy zawartości cieplne 1 przeciętnego mola mieszanin cieczy i pary w odpowiednich temperaturach wrzenia, które wskazane są na rys. 14 jako funkcje temperatury.

Mając ustalone zawartości cieplne, wróćmy do równania bilansu

$$(1) \qquad A = B + C,$$

które w odniesieniu do benzolu, jak wiemy, daje równanie

$$(2) \qquad Aa = Bb + Cc.$$

---

[1]) Krzywe ciągłe podane na rysunkach 11, 12, 13 otrzymaliśmy przez wyrównanie graficzne. Ponieważ metoda ta nie może być uważana za dokładną, odpowiednich liczb nie przytaczamy.

Jeśli teraz przez α, β, γ' [1]) oznaczymy zawartości cieplne przeciętnego mola mieszanin A, B, C czy to w stanie cieczy, czy to w stanie pary, a przez Q ilość ciepła, pobraną przez wodę chłodzącą deflegmator lub ilość ciepła, dostarczoną do kotła destylacyjnego, to bilans cieplny da nam równanie

$$(3) \qquad A\alpha = B\beta + C\gamma' \pm Q$$

Z równania (3) łącznie z równaniem (1) otrzymamy

$$B(\alpha - \beta) = C(\gamma' - \alpha) \pm Q.$$

Z równania zaś (1) i (2) mamy

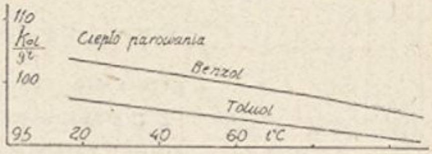
$$B(a - b) = C(c - a).$$

Możemy więc napisać

$$\frac{\alpha - \beta}{a - b} = \frac{(\gamma' - \alpha) \pm \frac{Q}{C}}{c - a}$$

Oznaczamy przez q ciepło pobrane, przypadające na 1 mol substancji C, t. j. na 1 mol rektyfikatu. Wtedy $+Q = qC$, a zatem dla górnej części kolumny

$$\frac{\alpha - \beta}{a - b} = \frac{(\gamma' - \alpha) + q}{c - a}.$$



Rys. 13.

Otrzymane równanie pozwala nam wprowadzić do naszych rozważań ilość ciepła, jaką musi pobrać deflegmator na każdy mol rektyfikatu.

Znając miejsce dwóch sąsiednich półek na wykresie izobar (nprz. rys. 8), możemy obliczyć odpowiednie q. Również dla danego q możemy na podstawie powyższego wzoru odnaleźć miejsce półki na izobarach. Następujące rozważania bliżej to wyjaśnią.

Oznaczamy

$$\frac{\alpha - \beta}{a - b} = \frac{(\gamma' + q) - \alpha}{c - a} = K.$$

Dla górnej części kolumny (powyżej półki zasilanej)

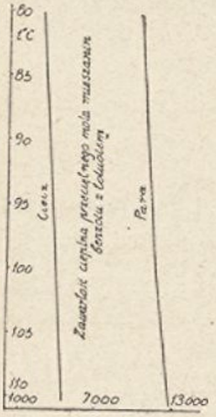
$$K = \frac{(\gamma_D + q) - \alpha_Z}{c_D - a_Z} = \frac{\alpha_Z - \beta_{Z-1}}{a_Z - b_{Z-1}}$$

gdzie γ_D jest to zawartość cieplna mola rektyfikatu w stanie pary, α_Z zawartość cieplna oparów z półki zasilanej, B_{Z-1} ilość odcieku na półkę zasilaną, zaś c_D, a_Z i b_{Z-1} jak wyżej (patrz rys. 8) zawartości benzolu w parze z deflegmatora, w parze z półki zasilanej i w odcieku na półkę zasilaną.

[1]) $\alpha, \beta, \gamma' - \frac{\text{kal}}{\text{mol}}$.

Położenie półki będzie określone, gdy odnajdziemy b_{Z-1} lub odnowiednią temperaturę. Wartość K możemy obliczyć z lewej strony równania, biorąc zadane q, c_D i a_Z, a następnie znając K, odnaleźć b_{Z-1} na podstawie wzoru $K = \frac{\alpha_Z - \beta_{Z-1}}{a_Z - b_{Z-1}}$.

Równanie to jednak bezpośrednio nie daje się rozwiązać, gdyż zmienność b_{Z-1} pociąga za sobą zmienność β_{Z-1} i tylko równanie, wyrażające zależność tych dwóch zmiennych, mogłoby umożliwić rozwiązanie zadania.



Rys. 14.

Trudność tę można pokonać metodą graficzną.

Mianowicie z wykresu izobar przyjmujemy wartości na b_{Z-1} dla dowolnych temperatur. Z wykresu zawartości cieplnych (rys. 14) odnajdujemy odpowiednie β_{Z-1}. Podstawiając te wielkości do wzoru $K = \frac{\alpha_Z - \beta_{Z-1}}{a_Z - b_{Z-1}}$, otrzymamy szereg wartości na K, zależnych od temperatury dla której wybraliśmy b_{Z-1}, co można przedstawić graficznie (rys. 15). Znając wielkość K, obliczoną przez nas powyżej na podstawie wzoru $K = \frac{(\gamma_D + q) - \alpha_Z}{c_D - a_Z}$, z wykresu na rys. 15 podanego, możemy odnaleźć temperaturę poszukiwanej półki. W ten sam sposób możemy postąpić z następną półką i t. d., jak to wykazuje rys. 15.

Analogiczne rozumowanie można przeprowadzić dla dolnej części kolumny rektyfikacyjnej, między kotłem, a półką zasilaną. Należy tylko pamiętać, że ciepło doprowadzamy z zewnątrz do kotła destylacyjnego i że substancją, podlegającą podziałowi będzie odciek z półki zasilanej (o zawartości cieplnej γ_Z i zawartości benzolu c_Z), który rozkłada się na opary, wstępujące na tę półkę (o zawartości cieplnej β_{Z+1} i zawartości benzolu b_{Z+1}) i ciecz wyczerpaną (γ_k, c_k). Spółczynnik K' (analogiczny do spółczynnika K) określamy na podstawie wzoru

$$K' = \frac{\gamma_Z - (\gamma_k - q')}{c_Z - c_k} = \frac{\beta_{Z+1} - \gamma_Z}{b_{Z+1} - c_Z}$$

albo

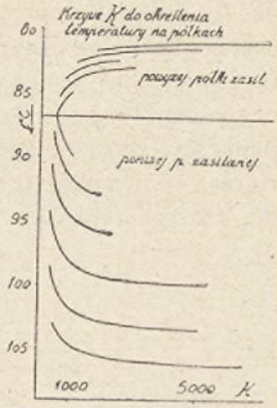
$$K' = \frac{\gamma_Z + q' - \gamma_k}{c_Z - c_k} = \frac{\beta_{Z+1} - \gamma_Z}{b_{Z+1} - c_Z}.$$

Tak więc dla spółczynników K i K' mamy po dwa wzory (lewa i prawa i prawa strona równania). Pierwszy z nich zależy od ilości ciepła pobranego przez deflegmator (lub otrzymanego przez kocioł destylacyjny), a mianowicie spółczynniki te wzrastają prawie w stosunku prostym do ilości owego ciepła. Według drugiego wzoru (ponieważ różnice w zawartościach cieplnych cieczy i pary dla różnych temperatur wahają się w znacznych granicach, jak to widać z rys. 14) spółczynnik K zmienia się w stosunku odwrotnym do róż-

nicy zawartości benzolu w parze, wydzielającej się z badanej półki i w cieczy, na tę półkę powracającej $(a_Z - b_{Z-1})$. Z wzorów dla K widzimy, że maxim. K będzie wtedy, gdy q jest maxim., t. j. gdy $q = \infty$, a zatem $K_{max} = \infty$, a wtedy $(a_Z - b_{Z-1})$ będzie min., t. j. $a_Z = b_{Z-1}$. Minimum K będzie, gdy $(a_Z - b_{Z-1})$ będzie maxim., a mianowicie, gdy $a_Z - b_{Z-1} = \delta$ (rys. 8); w wypadku tym wartość q spada do minimum: będzie to wtedy, gdy skład odcieku na półkę zasilaną będzie ten sam, co i skład cieczy surowej. Będziemy mieli wtedy minimum ciepła, pobranego przez deflegmator i nieskończenie wielką liczbę półek.

Rozpatrując wzór dla K', dojdziemy do wniosku, że $K'_{max} = \infty$, gdy $q' = \infty$, a wtedy $c_Z = b_{Z+1}$, t. j. para wstępująca na półkę zasilaną posiada ten sam skład, co i ciecz, z tej półki odpływająca; minimum K' będzie przy pewnem minimum q', gdy $(b_{Z+1} - c_Z)$ jest maximum, t. j. $b_{Z+1} - c_Z = \delta$, a zatem przy nieskończenie wielkiej liczbie półek.

Przy maxim. K i maxim. K' potrzebaby było minimum półek.



Rys. 15.

IV. Druga metoda badania rektyfikacji ciągłej z uwzględnieniem zawartości cieplnych.

$[L = 1]$.

Jak widzimy według metody rozdz. III każdą półkę należy odnajdywać przy pomocy specjalnego wykresu, opierając się jedynie na położeniu sąsiedniej półki, na stanach końcowych rektyfikacji i na cieple dostarczonem lub pobranem, gdy tymczasem przy uproszczeniach, podanych w rozdz. II, można było wykreślić krzywą (rys. 10), która odrazu uwzględniała wszystkie półki.

Chcąc doprowadzić do podobnego rozwiązania również i wtedy, gdy brane są w rachubę zawartości cieplne mieszanin, poddajemy analizie równanie, podane w rozdz. III

$$\frac{\alpha - \beta}{a - b} = \frac{(\gamma' + q) - \alpha}{c - a}.$$

Przekształcić je można w następujący sposób:

$$(\gamma' + q)(a - b) - \alpha(a - b) = \alpha(c - a) - \beta(c - a),$$

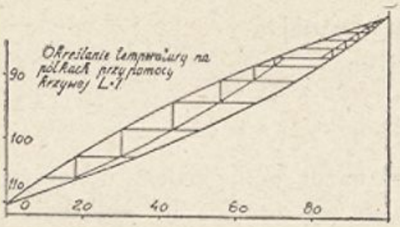
$$(\gamma' + q)(a - b) - \alpha a + \alpha b - \alpha c + \alpha a + \beta(c - a) = 0,$$

$$\frac{(\gamma' + q)(a - b) + \beta(c - a)}{\alpha(c - b)} = 1.$$

Zadanym więc wartościom *b*, *c*, *q*, którym (według rys. 14) odpowiadają określone β i γ musi odpowiadać wartość *a*, związana z niemi powyższą zależnością. Jednak matematyczne rozwiązanie tego równania jest utrudnione, ponieważ zależności pomiędzy a i α nie umiemy ująć w postaci równania, lecz jedynie w formie wykresu, niezbędnem więc jest rozwiązanie graficzne, które podamy nieco dalej.

Na razie przyjmiemy, że zadanie to jest rozwiązane i na pewnej półce dla dowolnej wartości *b*, a zatem dla odpowiedniej temperatury znaną jest odpowiednia wartość *a*, t. j. w górnej części kolumny skład oparów, na tę półkę wstępujących, albo — w dolnej części kolumny — skład cieczy, na tę półkę spływającej. Zależność pomiędzy temi dwiema wartościami (t. j. pomiędzy temperaturą i wielkością *a*), można wyrazić za pomocą pewnego punktu pomiędzy izobarami, który leży na tej samej izotermie, co punkt *b* i posiada odciętą, równą *a*. Łącząc szereg takich punktów krzywą ciągłą, otrzymamy (przy danej wartości *q*) miejsce geometryczne punktów, dla których funkcja

$$L = \frac{(\gamma' + q)(a-b) + \beta(c-a)}{\alpha(c-b)} = 1.$$



Rys. 16.



Rys. 17.

Na rys. 16 widzimy takie dwie krzywe dla dolnej i górnej części kolumny. Wystawiając prostopadłą z punktu pary dowolnej półki do przecięcia z krzywą, otrzymamy punkt, odpowiadający temperaturze sąsiedniej górnej półki.

Jak widzimy, krzywa, wyrażająca funkcję $L = 1$ i sposób odnajdywania temperatur na półkach w zupełności przypominają nam rys. 10.

Jak wspomnieliśmy wyżej, zależność pomiędzy dowolnemi wielkościami[1] *b* i odpowiedniemi wielkościami *a* ustalona została graficznie na podstawie wzoru dla $L = 1$ i wykresu zawartości cieplnych (rys. 14). W równaniu tym wartości *c* i odpowiadające jej γ' wzięte są z założenia, jak powyżej $c = 98{,}4$, $\gamma' = 10325 \frac{\text{kal}}{\text{mol}}$, zaś $q = 10925$, a zatem $\gamma' + q = 21250 \frac{\text{kal}}{\text{mol}}$. Wyboru *q* można dokonać, próbując kilkakrotnie różnych wartości na *q* i dążąc do tego, by

ostatnia półka na wykresie izobar przypadła właśnie na deflegmator. Można to również uskutecznić sposobem bardziej dogodnym, który pokazany będzie w rozdziale V pracy niniejszej. Przyjmujemy dowolną wartość b i dla tej wartości poszukujemy a i odpowiednie α. W tym celu bierzemy cały szereg również dowolnych wartości a, a wtedy otrzymamy cały szereg wartości L nie równych 1. Odłożywszy na osi rzędnych L, na osi odciętych a (rys. 17), z wykresów w ten sposób otrzymanych odnajdujemy wartość a, dla której (przy danej wartości b) funkcja $L = 1$ [1]).

V. Badanie rektyfikacji ciągłej metodą p. P. Savarita.

W rozdz. III i IV podaliśmy dwie metody określania temperatur na półkach, uwględniające zawartości cieplne mieszanin, gdy zawartości te wyrażone są graficznie, jako funkcje temperatur. Metod tych jednak nie mogliśmy uważać za dogodne, ponieważ każda z nich wymaga wykonania wykresów pomocniczych (dla K lub dla L).

W poszukiwaniu takiego uproszczenia zwróciliśmy się do teorji nomogramów i na podstawie teorji nomogramu systemu matematyka d'Ocagne'a doszliśmy do wniosku, że dogodniej będzie krzywe zawartości cieplnych wykreślić jako funkcje składu mieszanin, zamiast wyrażać je jako funkcje temperatury, co czyniliśmy w rozdz. III—IV [2]).

---

[1]) Rozpatrując bliżej funkcję L, widzimy, że przy wartości $a = c$, a więc $\alpha = \gamma'$

$$L = \frac{(\gamma' + q)(c - b) + \beta(c - c)}{\gamma'(c - b)} = 1 + \frac{q}{\gamma'},$$

przy wartości zaś $a = b$ $\qquad L = \frac{\beta}{\alpha}.$

Ponieważ pierwsza wartość $L_1 = 1 + \frac{q}{\gamma'}$, nie zależy od obranej przez nas wartości c, przeto możemy wywnioskować, że wszystkie krzywe dla dowolnej wartości b w swym granicznym punkcie $(a = c)$ przechodzą przez punkt (na rysunku 17 nie pokazany), którego rzędna

$$L = 1 + \frac{q}{\gamma'}.$$

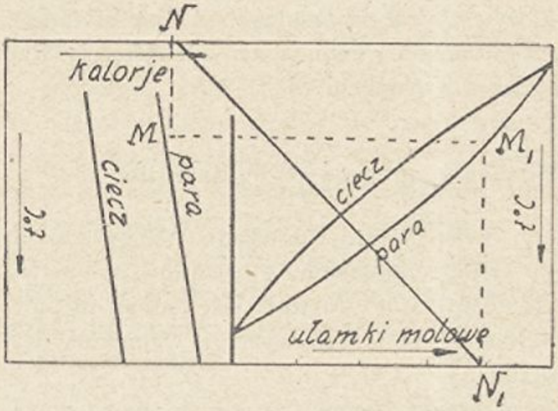
Charakter krzywej L jest zawsze ten sam niezależnie od wartości q, przyjętej w rachunku. Wielkość q wpływa tylko na stopień jej wygięcia.

Im większe q, tem bardziej wygina się krzywa L, wreszcie w granicznym wypadku, gdy $q = \infty$, krzywa L zlewa się z izobarą cieczy.

Analogicznie, gdy $q' = \infty$, krzywa L' — dla dolnej części kolumny zlewa się z izobarą pary.

[2]) Teorja nomogramów stosuje 1) ogólnie znane spółrzędne prostokątne, 2) spółrzędne równoległe (w innych działach matematyki rzadko stosowane). Jako przykład takich spółrzędnych równoległych do pewnego stopnia służyć może rys. 2 pracy niniejszej, na którym na jednej osi widzimy odłożone prężności benzolu, a na drugiej równoległej prężności to-

W myśl tej zasady na osi odciętych odkładaliśmy skład mieszanin, zaś na osi rzędnych zawartości cieplne cieczy i pary tych samych mieszanin i w ten sposób otrzymwyaliśmy pod wykresem izobar 2 krzywe zawartości cieplnych: każdemu punktowi na jednej z izobar odpowiada zawartość cieplna, leżąca pod tym punktem na linji pionowej wykresu (rys. 19).



Rys. 18.

Według rozdz. III

$$\frac{\alpha - \beta}{a - b} = \frac{(\gamma' + q) - \alpha}{c - a}$$

W zastosowaniu do półki $(n-1)$ i n powyżej półki zasilanej będzie to

$$\frac{\alpha_{n-1} - \beta_n}{a_{n-1} - b_n} = \frac{\gamma_D + q - \alpha_{n-1}}{c_D - a_{n-1}}$$

Niech punkt A (rys. 20) odpowiada punktowi pary na tej półce, zaś punkt B punktowi odcieku z sąsiedniej górnej półki. Przez punkty A i B na wykresach cieplnych przeprowadzamy prostą aż do przecięcia się w punkcie C z rzędną, odpowiadającą zawartości benzolu w rektyfikacji.

Wtedy wielkości $(\alpha_{n-1} - \beta_n)$ odpowiada na rysunku odcinek AM, wielkości $(a_{n-1} - b_n)$ odcinek BM, wielkości $(c_D - a_{n-1})$ — odcinek AN.

Z podobieństwa trójkątów AMB i CAN wynika

$$\frac{AM}{BM} = \frac{CN}{AN}.$$

A więc $CN = (\gamma_D + q) - \alpha_{n-1} = CT - \alpha_{n-1}$. W takim razie $\gamma_D + q = CT$, a ponieważ $\gamma_D = ST$, przeto $q = CT - ST = CS$, ...a więc odcinek CS wskazuje na wykresie ilość ciepła, jaką pobiera deflegmator na każdy mol rektyfikatu. Na wykresie zawartości cieplnych prosta, łącząca punkt pary, wydzie-

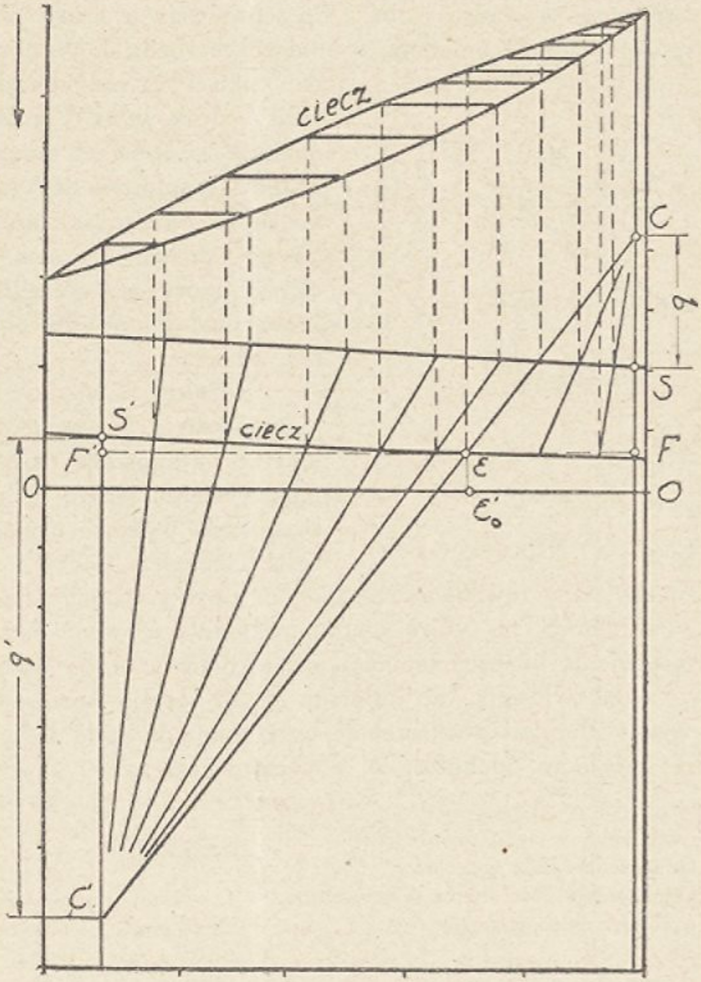
luolu. Spółrzędne równoległe charakteryzuje pewna odległość, nprz. na rys. 2 oś pozioma, wyrażająca 100 moli mieszaniny. W badaniach naszych, w rozdz. III i IV podanych, z punktu widzenia matematycznego posługiwaliśmy się spółrzędnemi równoległemi (rys. 18), gdyż po zestawieniu wykresu izobar z wykresem cieplnym (z rysunku 14) otrzymamy na jednej osi skład molowy, a na drugiej równoległej zawartości cieplne. Rzutując 2 punkty, charakteryzujące dany stan substancji (nprz. punkty M i M_1) na odpowiednie osie, otrzymamy dwa punkty N i N_1, które dają prostą NN_1, określającą w zupełności badany stan. Są wypadki, kiedy spółrzędne równoległe okazują się bardziej dogodnemi od spółrzędnych prostokątnych.

W rozdz. VI badanie nasze będą przeprowadzone we współrzędnych prostokątnych.

Literatura: d'Ocagne. Calcul graphique et nomographie. Paris 1908.

lającej się z dowolnej półki z punktem odcieku na tę półkę, musi przejść przez punkt *C*. Mamy tutaj z punktu *C* pęk prostych analogicznie do pęka krzywych w metodzie, podanej w rozdz. IV, wobec czego poszukiwane uproszczenie manipulacji zostało osiągnięte.

Chcąc na tej podstawie odnaleźć sąsiednią półkę, wystarczy połączyć punkt *C* z punktem pary danej półki i przedłużyć otrzymaną prostą do przecięcia z krzywą zawartości cieplnych cieczy. Punkt przecięcia odpowiada punktowi cieczy sąsiedniej górnej półki. — Możnaby pójść w przeciwnym kierunku, czyli od deflegmatora. W tym wypadku punkt *C* łączymy z punktem cieczy, a punkt przecięcia z krzywą zawartości cieplnych pary da punkt pary sąsiedniej dolnej półki.



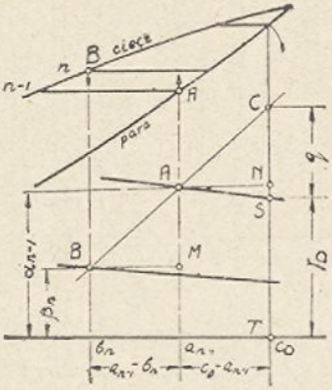
Rys. 19.

Podobnież wykazać można, że i dla dolnej części kolumny istnieje pewien stały punkt *C'* (rys. 19) przez który muszą przechodzić proste, łączące punkt cieczy na dowolnej półce z punktem pary sąsiedniej dolnej półki. Odcinek *C'S'* oznaczać będzie w tym wypadku ciepło dostarczone do kotła na 1 mol cieczy wyczerpanej.

Łatwo dowieść, że (na rys. 19) punkty *C*, *C'* i punkt ε (który odpowiada $\varepsilon\varepsilon'_0$ zawartości cieplnej 1 mola cieczy surowej) leżą na jednej prostej[1]).

[1]) W tym celu przypomnijmy sobie bilans całej kolumny, podany w rozdz. II. Ilość

Metoda dopiero co wyjaśniona daje możność w bardzo łatwy sposób rozwiązywać graficznie wiele różnorodnych zagadnień, dotyczących warunków pracy kolumny rektyfikacyjnej. Do metody tej doszliśmy, jak zaznaczyliśmy wyżej, na zasadzie nomogramu d'Ocagn'a i zastosowawszy ją do zasadniczego wykresu izobar, opracowaliśmy w czasie ferji letnich 1923 roku sposób badania kolumny, w niniejszym rozdziale V opisany. Dopiero w październiku 1923 roku doszła do nas praca p. Savarit'a, drukowana w majowym (z tegoż roku) numerze „Chimie et industrie" (str. 737—756) „Etude graphique des colonnes à distiller les mélanges binaires et ternaires", w której pan Savarit stosuje ten sam sposób bilansowania ciepła, który my opisaliśmy, a następnie wykresy analogiczne do podanych przez nas na rys. 19 i 20.



Rys. 20.

Różnica pomiędzy systemem przez nas zastosowanym i systemem p. Savarit'a polega jedynie na sposobie określania równowagi pomiędzy cieczą i parą na półkach: zamiast stosowania wykresu izobar na krzywych zawartości cieplnych cieczy i pary p. Savarit wyznacza stany równowagi za pomocą pęka prostych (diagramme type)[1]).

Metoda ta, którą metodą Savarit'a nazywać będziemy, daje możność zestawienia bilansu cieplnego całej kolumny drogą wykreślną.

Jak widzimy, do kolumny ciepło zostaje wprowadzone 1) z cieczą surową i 2) przez powierzchnię ogrzewalną do kotła destylacyjnego, z kolumny zaś ciepło to odchodzi, 3) w cieczy wyczerpanej, 4) w destylacie i 5) w wo-

---

rektyfikatu + cieczy wyczerpanej = ilości cieczy surowej: $C_D + C_k = 100$ (1).

Odpowiednia ilość benzolu: $C_D c_D + C_k c_k = 100 c_Z$ (2).

Odpowiednie ilości ciepła wyprowadzonego z kolumny równają się ilości ciepła do kolumny wprowadzonego, a zatem $C_D \gamma_D + Q + C_k \gamma_k = 100 \gamma_Z + Q'$,

albo $C_D(\gamma_D + q) + C_k(\gamma_k - q') = 100 \gamma_Z$ (3),

gdzie $Q : C_D = q$, $Q' : C_k = q'$. Z równań (1, 2, 3) dochodzimy do wniosku, że

$$\frac{(\gamma_D + q) - \gamma_Z}{c_D - c_Z} = \frac{\gamma_Z + (q' - \gamma_k)}{c_Z - c_k}$$

Z rys. 19 widocznem jest, że

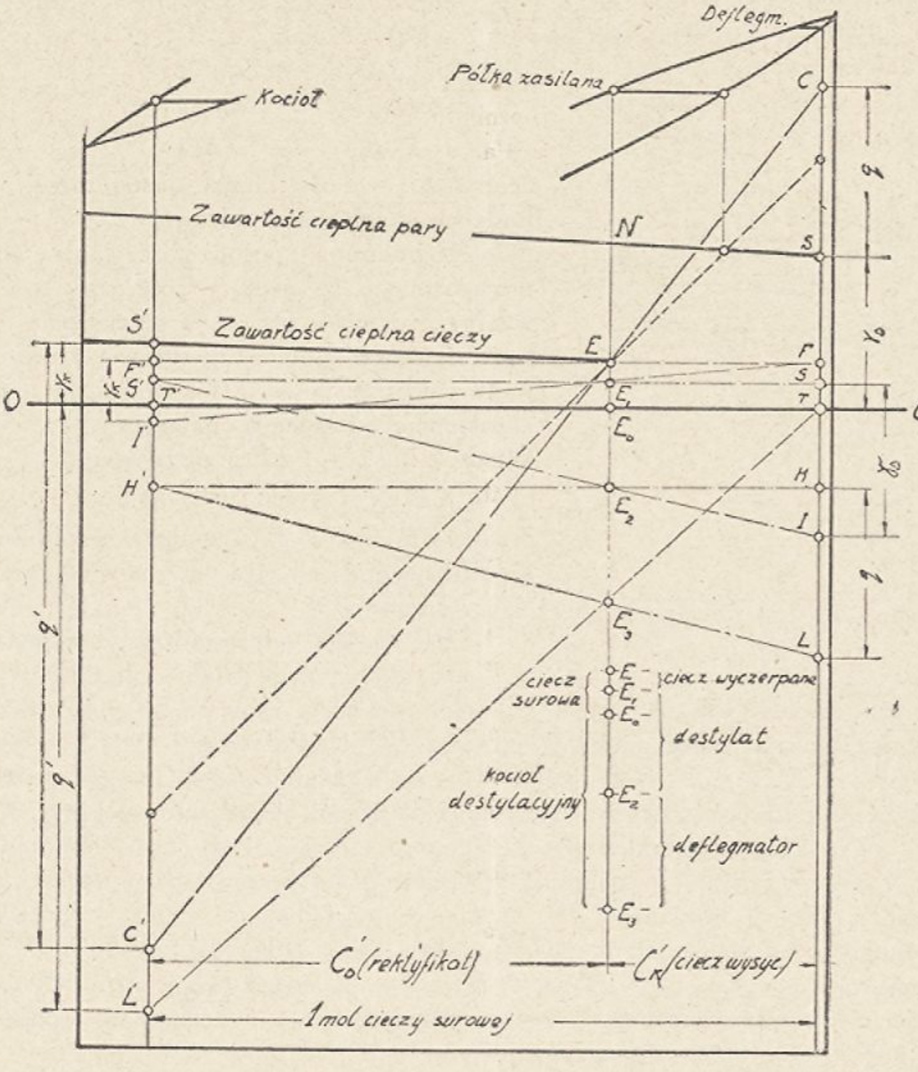
$$\gamma_D + q - \gamma_Z = CF, \qquad c_D - c_Z = EF,$$
$$\gamma_Z + q' - \gamma_k = C'F', \qquad c_Z - c_k = EF',$$

a zatem $CF : EF = C'F' : EF'$,

co możliwem jest jedynie wtedy, gdy punkty C, E, C' leżą na jednej prostej.

[1]) Skład mieszanin p. Savarit oblicza na 1 kg.

dzie, chłodzącej deflegmator. Stosunki wzajemne między temi pięcioma wielkościami wskazuje nam wykres, na rys. 21 podany.



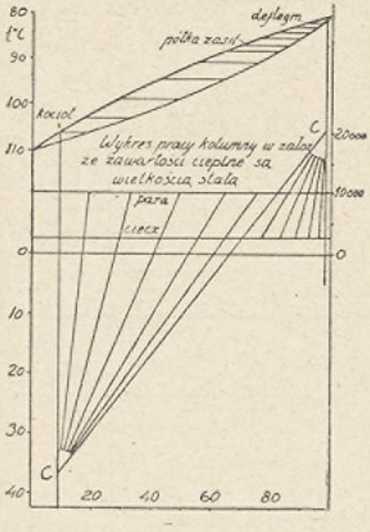
Rys. 21.

Obliczenia nasze przeprowadzamy na 1 mol cieczy surowej; wtedy ilość ciepła doprowadzona z cieczą surową równać się będzie odcinkowi $\underline{EE_0}$ (1).

Ilość ciepła, doprowadzonego do kotła na 1 mol cieczy wyczerpanej = odcinkowi $C'S'$. Według rozdz. 1 1 mol cieczy surowej rozkłada się na C'_D

moli destylatu i C'_k moli cieczy wyczerpanej (t. j. $C'_D + C'_k = 1$ [1])) w taki sposób, że $C'_D : C_k = (c_Z - c_k) : (c_D - c_Z) = T'E_0 : TE_0$.

Jeśli więc odcinek TT' będzie wyobrażał 1 mol cieczy surowej, to $C'_D = T'E_0$ i $C'_k = TE_0$. Chcąc ciepło doprowadzone do kotła destylacyjnego przeliczyć na 1 mol cieczy surowej, należy odcinek $T'L' = S'C'$ zmniejszyć w stosunku $C'_k : 1 = TE_0 : TT'$.



Rys. 22.

Łącząc T z L' otrzymamy

$$EE_3 : T'L' = TE_0 : TT'.$$

Stąd $\underline{E_0E_3}$ = ilości ciepła dostarczonej do kotła na 1 mol cieczy surowej (2).

W podobny sposób ilość ciepła, odprowadzonego z cieczą wyczerpaną = γ_k, wyobraża odcinek $S'T'$. Dla przeliczenia tej wielkości na 1 mol cieczy surowej przeprowadzamy przez punkt E linję poziomą $F'F$, a następnie odkładamy odcinek $F'I' = S'T'$. Wtedy z $\triangle FF'I'$ i EE_1F otrzymamy

$$EE_1 : F'I' = FE : FF' = C_k : 1,$$

a więc $\underline{EE_1} = F'I' \times C_k$ = ilości ciepła odprowadzonego z cieczą wyczerpaną na 1 mol cieczy surowej (3).

Ilość ciepła, odprowadzoną z destylatem γ_D i na 1 mol destylatu obliczoną, wyobraża odcinek TS. A zatem C'_D moli destylatu zabierze $TS \times C'_D$ kal. Przeprowadzając przez punkt E_1 poziomą GG' i odłożywszy $GI = TS$, otrzymamy, że $E_1E_2 : GI = G'E_1 : G'G = C'_D : 1$, a zatem $\underline{E_1E_2} = GI \times C'_D$ = ilości ciepła odprowadzonego z destylatem na 1 mol cieczy surowej (4).

Wreszcie woda, chłodząca deflegmator, pobiera ilość ciepła, obliczoną na 1 mol rektyfikatu, oznaczoną odcinkiem SC. Przeprowadzamy przez E_2 poziomą HH' i odkładamy $HL = SC = q$, a wtedy ilość ciepła, odprowadzonego przez deflegmator = SC. C'_D określamy z trójkątów $HH'L$ i $E_2H'E_3$, a mianowicie $E_2E_3 : HL = H'E_2 : H'H = C'_D : 1$, a więc $\underline{E_2E_3} = HL \times C'_D$ = ilości ciepła odprowadzonego przez deflegmator na 1 mol cieczy surowej. (5)

Tak więc otrzymaliśmy, że

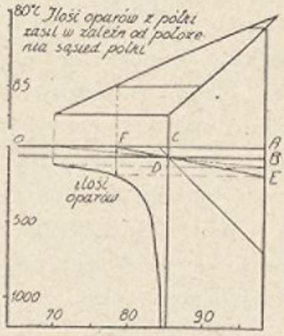
do kolumny doprowadzono ciepła		z kolumny odprowadzono	
z cieczą sur. EE_0	(1)	z cieczą wyczerp. EE_1	(3)
do kotła E_0E_3	(2)	z destylatem E_1E_2	(4)
		z wodą deflegmatora E_2E_3	(5)
Razem EE_3.		Razem EE_3.	

[1]) Dla odróżnienia oznaczamy $C'_D + C'_k = 1$ molowi cieczy surowej, a poprzednio oznaczaliśmy $C_D + C_k = 100$ molomciecz. sur.

Jak widzimy, osiągnięto zupełną zgodność.

W podobny sposób można bilansować poszczególne części kolumny.

Przechodząc z kolei do kwestji określania temperatur na półkach sposobem uproszczonym, a mianowicie w założeniu przyjętem w rozdz. II, że zawartości cieplne nie zależą ani od temperatury, ani od składu mieszanin, zwracamy uwagę, że założenie to wpływa bezpośrednio na wykresy zawartości cieplnych, a pośrednio już na rozmieszczenie półek kolumny na izobarach. W przypadku tym zarówno krzywa zawartości cieplnej cieczy, jak i zawartości cieplnej pary zamienią się na linje proste, równoległe do osi poziomej, jak to widać z rys. 22, na którym określone są temperatury na półkach przy założeniu powyższem.



Rys. 23.

Ilości odcieku i oparów z poszczególnych półek mogą być obliczone na podstawie prawa „fikcyjnych momentów". W górnej części kolumny opary, uchodzące z dowolnej półki, rozkładają się na odciek z sąsiedniej półki górnej i rektyfikat, a więc, mając ilość rektyfikatu i skład poszczególnych mieszanin, możemy już obliczyć ilość odcieku; ilość zaś oparów z sąsiedniej dolnej półki równa jest sumie obliczonego odcieku i rektyfikatu.

Podobnie dla dolnej części kolumny ilość odcieku z dowolnej półki równą jest ilości oparów, unoszących się z sąsiedniej dolnej półki powiększonej o ilość cieczy wyczerpanej. Do obliczeń takich można również stosować metodę graficzną, jak to widać z rys. 23.

Na rysunku tym odcinek AB wyobraża $C_D = 1$ mol rektyfikatu. Jeśli punkt F odpowiada składowi odcieku na półkę zasilaną, punkt C — składowi oparów z półki zasilanej, a A — składowi rektyfikatu, to odcinek $AC = c_D - a_Z$, $CF = a_Z - b_{Z-1}$[1]).

Prowadząc FD aż do przecięcia z prostą AB w punkcie E, otrzymamy odcinek $BE = B_{Z-1}$, który wyobraża ilość odcieku powracającego na półkę zasilaną, ponieważ $BE : CD = AC : CF = (c_D - a_Z) : (a_Z - b_{Z-1})$.

Odcinek $AE = AB + BE$ będzie tedy odpowiadał ilości oparów z półki zasilanej.

Wykonanie takie wykresu będzie niedogodnem w wypadkach, gdy: a) proste przecinają się pod bardzo małym kątem, lub b) zmiany w ilościach są zbyt małe. Widzimy zatem, że ilość odcieku na półkę zasilaną zależy od temperatury najbliższej górnej półki, a tem samem od składu spływającego z niej odcieku. Jak widzimy z poprzednich rozważań, ilość

---

[1]) Oznaczenia te same co na rys. 8.

rektyfikatu nie zależy bezpośrednio ani od liczby półek, ani od temperatur na tych półkach, lecz od wzajemnego stosunku pomiędzy składem cieczy surowej i składem cieczy wyczerpanej, oraz składem rektyfikatu. Ilość zaś odcieku na półkę zasilaną zależy od ilości i składu rektyfikatu, od składu oparów z półki zasilanej i składu samego odcieku.

Im bardziej na wykresie izobar pierwsza półka będzie oddalona od półki zasilanej, tem większą będzie ilość odcieku. W wypadku granicznym, gdy skład odcieku równałby się składowi oparów z półki zasilanej, to w przeliczeniu na 1 mol rektyfikatu ilość odcieku musiałaby być nieskończenie wielką i również nieskończenie wielką byłaby ilość oparów.

Drugi graniczny wypadek zachodzi wtedy, gdy skład odcieku jest bliski do składu cieczy surowej. W tym wypadku ilość odcieku jest najmniejsza i, jak się nieco dalej przekonamy, ilość ciepła pobranego przez deflegmator będzie również najmniejsza.

Rys. 23 ilustruje nam zależność ilości odcieku (a zatem i oparów) od położenia pierwszej półki. Zależność tę wyraża hyperbola, podobnie jak to widzieliśmy na rys. 8, z tą jednak różnicą, że na rys. 8 ilość oparów przyjęta była za stałą i odpowiednio do położenia półki zmieniała się jednocześnie ilość odcieku i ilość rektyfikatu, na rys. zaś 23 stałą jest ilość rektyfikatu.

Na podstawie powyższego wykresu można bezpośrednio oznaczyć ilość odcieku na półkę zasilaną, jeśli wiadomem jest położenie sąsiedniej półki (skład odcieku).

Innem zagadnieniem, które w bardzo prosty sposób daje się rozwiązać na zasadzie metody p. Savarit'a, jest odnajdywanie ilości ciepła, jaką należy pobrać w deflegmatorze. Jak wiemy, ilości tej obliczonej na 1 mol rektyfikatu odpowiada odcinek CS (rys. 21). Zaś punkt C leżeć musi na prostej, przechodzącej przez punkt zawartości cieplnej oparów z dowolnej półki i odpowiedni punkt odcieku z sąsiedniej półki wyższej.

Jeśli więc znamy skład odcieku, to, prowadząc prostą przez punkt pary z półki zasilanej i punkt odcieku na tę półkę do przecięcia z rzędną rektyfikatu, otrzymamy punkt C, a stąd i wielkość q.

Im bliższym będzie odciek swoim składem do oparów z półki zasilanej, tem bardziej stromą będzie prosta, łącząca odpowiednie punkty, tem wyżej nastąpi przecięcie, czyli tem większe będzie q. W granicy, gdy $b_{Z-1} = a_Z$, prosta jest równoległa do rzędnej rektyfikatu, zatem $q = \infty$; w takich warunkach rektyfikatu otrzymać nie możemy.

W miarę zaś zbliżania się wartości b_{Z-1} do b_Z wartość q maleje i w granicznym wypadku, gdy $b_{Z-1} = b_Z$, będziemy mieli minimum q. Wypadek ten zaznaczyliśmy na rys. 21 linją przerywaną. Jednocześnie, gdy q = minimum, dochodzi do swego minimum i ilość odcieku na półkę zasilaną, a zatem i ilość oparów z tej półki będzie minimalną (co w przelicze-

niu na 1 mol rektyfikatu widocznem jest z rys. 23). Jak można wnioskować z rys. 21 w tym granicznym wypadku i dolna część kolumny pracuje w warunkach najbardziej ekonomicznych, ponieważ i q' staje się wtedy minimalnem.

A więc, chcąc prowadzić proces destylacyjny jak najekonomiczniej należałoby dążyć do tego, by odciek na półkę zasilaną prawie wcale nie różnił się od cieczy surowej. Nastręcza to jednak nowe trudności, gdyż w wypadku tym liczba półek wzrasta niepomiernie. Wyobraźmy sobie bowiem q nieskończenie bliskiem do q_{min}. Prosta, łącząca punkt C z punktem pary, przetnie krzywą cieczy w punkcie nieskończenie bliskim do punktu cieczy surowej. Dla następnej półki będzie to samo, czyli liczba półek wzrasta do nieskończoności.

Wogóle jednak ze względu na oszczędność ciepła wskazanem jest prowadzenie destylacji w ten sposób, by skład odcieku i cieczy surowej był jaknajbardziej zbliżony [1]).

Wracając do ilości ciepła q, zbadajmy jeszcze, od czego zależy minimalna jej wartość. Wielkość ta zależną jest od składu cieczy surowej, składu pary z półki zasilanej i składu rektyfikatu, a więc dla określonego składu cieczy surowej q_{min} zależy od składu rektyfikatu. Im uboższy będzie rektyfikat, tem niżej leżeć będzie punkt C, tem mniejsze jest q_{min} (rys. 21).

Ustalając natomiast skład rektyfikatu, uzależniamy wartość q_{min} od składu cieczy surowej. Łatwo przekonać się na rys. 21, że zmniejszając b_z, a więc biorąc uboższą ciecz surową, musimy zwiększyć odpowiednio q_{min}.

Jeśli dla pewnego składu cieczy surowej wartość q jest większa niż odpowiednie q_{min}, to można zawsze znaleźć taki skład cieczy surowej (oczywiście uboższy od destylowanego poprzednio), dla którego dane q będzie minimalnem. Stąd wniosek, że istnieje pewne minimum zawartości benzolu w cieczy surowej, z której można otrzymać pożądany skład rektyfikatu przy określonej ilości wody chłodzącej w deflegmatorze. Innemi słowy, dla każdej ilości ciepła, pobranej przez deflegmator, istnieje maximum zdolności frakcjonującej kolumny.

---

[1]) Do wniosków tych doszliśmy już w rozdz. III.

(Ciąg dalszy nastąpi).

TADEUSZ KUCZYŃSKI.

KOAGULACJA PRZEZ WSTRZĄSY I DRGANIA[1]).

W praktyce i laboratorjum spotykamy się często z zadaniem rozdzielenia koloidu od krystaloidu. Mając przed sobą mniej lub więcej skomplikowaną mieszaninę ciał w roztworze, chcemy wyosobnić ciało krystaliczne, napotykamy jednak na trudności, gdyż obecne w tej mieszaninie koloidy nie tylko są balastem przy naszych operacjach, ale przeszkadzają nadto krystalizacji wskutek podniesienia lepkości roztworu i swych własności adsorbcyjnych. Obecność ciał koloidalnych jest największą przeszkodą w krystalizacjach a spotykamy ją w każdym dziale wykonywania przemysłu, tak nieorganicznego jak i organicznego. Tak samo w organicznej preparatyce syntetycznej głównem zadaniem chemika jest rozdzielić produkty syntezy składające się z różnych ciał koloidalnych i krystalicznych. Zadanie to przedstawia szczególne trudności, gdy główny produkt reakcji, o który nam chodzi, jest ciałem wysoko cząsteczkowem już samo przez się trudno krystalicznem, a tembardziej w obecności domieszek o charakterze koloidalnym. Zmuszenie do krystalizacji ciał zawartych w mieszaninie, rozdzielenie krystaloidów od koloidów jest zatem jednem z najogólniejszych zadań laboratorjum i praktyki.

Wydaje się ono łatwem do rozwiązania, gdyż chemia koloidów i chemia fizyczna podaje tak wielką ilość metod zdążających do tego celu, że zdawać by się mogło, iż trudności te dadzą się łatwo pokonać. Otóż tu istnieje rozdźwięk między teorją a praktyką. W praktyce zadanie powyższe uważane jest za bardzo trudne, a często za nierozwiązalne; zdąża się do celu najczęściej drogami nieracjonalnemi i widzimy ogromne luki w badaniach nad tym tematem lub fałszywe ujęcie kwestji, niedopatrzenie przyczyn i nadto wybujały empiryzm. Powód tego rozdźwięku leży taże w trudności uchwycenia wszystkich warunków trwałości koloidów szczególnie w razie obecności koloidów ochronnych, które zmieniają całkowicie charakter badanego roztworu.

Dlatego sądzę, że nie od rzeczy będzie przedyskutować samo zadanie. Z mieszaniny ciał w rostworze mamy wykrystalizować ciało czyste. Dobór rozpuszczalnika musi być tego rodzaju, aby ciała, o które nam chodzi łatwo krystalizowały. Rozpuszczalnik może nam być jednak z góry narzucony np. olej dla parafiny. Metody, jakich należy użyć dla osiągnięcia dobrej krystalizacji mogą iść po linji oddziaływania na własności rozpuszczalnika lub oddziaływania na własności ciała rozpuszczonego. Najczęściej działamy na rozpuszczalnik przez odpowiednie rozcieńczenie go innym rozpuszczalnikiem zmniejszającym lepkość, a wywierającym korzystny wpływ na stosunki roz-

[1]) Odczyt w Polskiem Towarzystwie fizycznem we Lwowie, dnia 28 lutego 1925.

puszalności [1]). Działanie na ciało rozpuszczone może być rozmaitego rodzaju a więc pobudzanie go do krystalizacji, unikanie przechłodzenia, ale najważniejszym to usiłowanie wymuszenia przemiany ze stanu bezpostaciowego na wyraźnie krystaliczny w czasie wydzielania się. Przykładem z tej dziedziny może być zamiana wazeliny na krystaliczną parafinę. Carrey Lea [2]) zauważył, że złociste srebro kolloidalne C pod wpływem ciśnienia zamienia się na krystaliczne, lecz zjawiska tego nie badał bliżej. Badając nie krystaliczne oleje parafinowe [3]), po stwierdzeniu faktu, że krystaliczna parafina zajmuje objętość o przeszło 10% mniejszą niż bezpostaciowa (przechłodzona) próbowałem prowadzić tę krystalizację pod ciśnieniem i rzeczywiście uzyskałem wyraźną krystaliczność wydzielających się osadów. Ta metoda przemiany osadu o charakterze koloidalno-bezpostaciowym, galaretowatym, na krystaliczny jest prawdopodobnie dość ogólną ponieważ jest niemal ogólnem, że osady o charakterze cieczy przechłodzonej zajmują większą objętość niż tosamo ciało w stanie wyraźnie krystalicznym. Zasada Le Chatelier'a da się tu zatem z pewnymi zastrzeżeniami zastosować.

O wiele ważniejszem i częstszem jest zadanie wykrystalizowania ciała łatwo krystalizującego z roztworu zawierającego takie ilości zanieczyszczeń koloidalnych, że rozpuszczalnik zmienił swoje własności i utworzyły się związki adsorbcyjne, tak że niema mowy o wydzieleniu kryształu wogóle, lub kryształu w stanie należytej czystości. Zadanie wówczas redukuje się do oddzielenia krystaloidu od koloidu względnie usunięcia koloidu z roztworu. Często szczególnie, jeśli koloid jest zabarwiony nazywamy tę czynność rafinacją roztworu, a jeśli mętny, jak zwykle roztwory koloidalne lub zawiesiny, klarowaniem roztworu. Usuwanie koloidów z roztworu może mieć charakter fizyczny lub chemiczny. Z metod fizycznych wspomnę tu o możności stosowania specyficznych rozpuszczalników względnie ekstrakcji koloidów. Z prób tego rodzaju, jako przykład, można podać ekstrakcję koloidalnych asfaltów i żywic z oleju parafinowego zapomocą fenolu [4]), co dawało w laboratorjum wyśmienite rezultaty. Najważniejsze z metod fizycznych są metody adsorbcyjne, dalej metody elektryczne oparte na kataforezie względnie elektroosmozie. Metody elektryczne są najczęściej stosowane do układów o fazie gazowej, jako zwartej, mniej do zawiesień i koloidów w cieczach. Sączenie i ultrasączenie czyli pewna odmiana dyfuzji, są znakomitemi środkami dla małej małej skali lub wówczas, gdy cel nie liczy się z kosztami. Zwykłe sączenie

---

[1]) Stosując to do przykładu z olejem parafinowym należy go rozcieńczać doskonałym rozpuszczalnikiem dla asfaltów i żywic, a złym dla parafin; do takich należą węglowodory i pochodne aromatyczne stosowane już w praktyce w Niemczech np. oleje krezolowe itp.

[2]) M. Carrey Lea, Kolloides Silber und Photokolloide. Deutsch von Lüppo-Kramer. Drezno. 1908. str. 100.

[3]) Przemysł Chemiczny **6**. 202. (1923).

[4]) Przemysł Chemiczny **6**. 255. (1923).

może dać rezultat skutkiem znanego przeładowania elektrycznego badanego przez prof. Malarskiego [1]). Hypercentryfugowanie daje dobre rezultaty dla zawiesin nieco większej wielkości i przy małej lepkości a znacznej różnicy ciężarów właściwych. Metody oparte na działaniu koagulacyjnem światła o silnie aktywnych promieniach, dalej działanie elektronami lub ciałami radioaktywnemi narazie nie mają znaczenia. Flotacja jest czasem zastosowywana do nieco grubszych zawiesin. Wymrażanie jest zwykle za drogiem.

Z metod stojących na pograniczu działań fizycznych i chemicznych, wymienić należałoby pewną rzadko stosowaną metodę strącania jednych koloidów innemi koloidami przeciwnego znaku. Metoda ta wymaga dozowania drugiego koloidu i zawsze istnieje obawa wprowadzania obcych ciał do mięszaniny, i tak już skomplikowanej. Strącanie koloidów innym rozpuszczalnikiem lub elektrolitami (alkaljami, kwasami, solami, np. wapnem w cukrownictwie) niezawsze jest wskazane i ma tę wadę, że wprowadza obce ciała, które często niełatwo dadzą się usunąć. Metody chemiczne są w przeciwieństwie do fizycznych gwałtowne i zbyt energiczne, dlatego często nieracjonalne. Polegają one na niszczeniu pewnych ciał, bez względu na ich wartość dla uzyskania bardziej wartościowego produktu. Należą tu metody działania kwasem siarkowym lub azotowym w podwyższonych temperaturach, frakcyjne utlenianie czyli spalanie domieszek i t. p.

Możemy sobie pomyśleć, że każda zawiesina, czyto koloid, znajduje się w pewnym stanie równowagi na skutek różnych warunków, przedewszytkiem elektrycznych, a dalej warunków rozpuszczalności, gęstości, lepkości, tarcia napięć powierzchniowych i t. p. Każde zakłócenie tych warunków powodować będzie koagulację.

I tak, gdy podniesiemy rozpuszczalność między fazą zwartą a zawiesiną, nastąpi natychmiast żywsze narastanie większych cząstek na niekorzyść mniejszych skutkiem różnic rozpuszczalności. Gdyby cząsteczki zawieszone były równej wielkości, powiększenie rozpuszczalności lub zmiany niektórych innych parametrów nie mogłyby dać rezultatu, trzeba dodać pewną ilość cząstek takich samych ale innej wielkości. Stosowałem to za przykładem Harrisa [2]) w doświadczeniach nad emulsjami ropnemi. Gdy emulsja ropna nie rozdziela się ogrzewana nawet pod bardzo wielkiem ciśnieniem, systemem prof. Mościckiego, mieszałem daną emulsję z jedną lub kilku innemi o wielkich stosunkowo cząsteczkach, uzyskując zawsze doskonałe i szybkie rozdzielenie emulsji w warunkach zwyczajnego postępowania technicznego. Tak więc zmięszanie dwu lub kilku zawiesin o różnej wielkości cząsteczek zawieszonych, doskonale pomaga do łatwiejszego osadzania się zawiesiny.

---

[1]) Tadeusz Malarski, Rozprawy Akademji Umiętności. Biulletyn. 1918, str. 72.

[2]) Ford W. Harris, Los Angelos, przeniesiony na Petroleum Rectifying Company A. P. 1405 130 z 6/7 1921 i 31/1 1922, patrz także A. P. 1405 126 z 28/5 1917 wyd. 31/1 1922 i A. P. 1405 127 z 12/5 1919 wyd. 31/1 1922 C. C. 1922, 902 i 903.

Gdybyśmy przez jakiś zabieg w zawiesinie potrafili zmieniać wielkości cząsteczek, rozrywając jedne lub łącząc inne, stan równowagi byłby zakłócony. Nawet deformacja cząsteczek, którąby zmieniała stosunek powierzchni do objętości poszczególnych cząsteczek, mogłaby powodować koagulację. Przy właściwych koloidach, najważniejszą bezprzecznie metodą koagulacji, jest zakłócanie stanu równowag elektrycznych, odelektryzowywanie cząsteczek zawieszonych, przyczem wygodnie jest zapatrywać się na cząsteczki koloidalne, jako na wielkie jony utworzone przez hydrolizę, lub naładowane cząsteczki skutkiem selektywnej adsobcji jonów, albo wreszcie uwzględniać wytworzenie się warstw podwójnych naelektryzowanych, niezależnie od strony chemicznej koloidu. Zawsze jako przyczynę ostateczną koagulacji należy wymienić zakłócenie stanu równowagi elektrycznej.

Konieczności techniczne zmusiły mnie do szukania nowej, prostej a subtelnej metody usunięcia koloidów z roztworów. Do tych badań zachęciły mnie następujące fakty. Richards przy oznaczaniu ciężarów atomowych, próbował usunąć zaadsorbowane przed osad cząsteczki czynnika strącającego, przy pomocy wstrząsania zwykłą maszynką wstrząsającą względnie mieszającą. Udało mu się to. Osad AgCl i t. p. wstrząsany, odczyszczał się od zaadsorbowanego $AgNO_3$ lub chlorków, które są przytrzymywane na powierzchni kryształków AgCl i t. p. siłami tegosamego rodzaju [1]), jak w samym krysztale. Metoda ta przeszła do wszystkich laboratorjów, oznaczających ciężary atomowe. Tłumaczoną być może mechanicznem działaniem uderzeń cząsteczek o siebie względnie o ściany naczynia. Metody tej możnaby zatem użyć przy odpowiedniej modyfikacji do klarowania cieczy z zawiesin, które zawdzięczają swój nabój elektryczny adsorbcji. Z góry przewidywałem, że zamiast wstrząsów, możnaby użyć drgań. Przystępując do doświadczeń nad klarowaniem cieczy przy pomocy wstrząsów i drgań, miałem zachętę jeszcze z innego działu nauk przyrodniczych. Badania nad sterylizowaniem cieczy, tj. nad zabijaniem drożdżaków i bakteryj w cieczach, doprowadziły różnych eksperymentatorów, a przedewszystkiem S. J. Melzera [2]) do stwierdzenia faktu, że wstrząsy i drgania fundamentów dużych maszyn zabijają bakterje zawarte w płynie umieszczonym w pobliżu. Teorji tego działania nie ustalono. Możnaby próbować ten fakt tłumaczyć działaniem wstrząsów na koloidy i błony półprzepuszczalne, z których żyjąca komórka się składa. Dalsze moje doświadczenia popierają to tłumaczenie.

Pozatem w dziedzinie koloidów były też robione próby z działaniem energicznego mieszania i wstrząsania przez R. S. Lillie [3]) tudzież Biltz'a i A. v.

---

[1]) K. Fajans i W. Frankenburger Z. f. physy. Chem. 105, str. 270.

[2]) S. J. Melzer, Z. f. Biologie **30**, 464, 1884 cyt. według Dr. Franz Lafar, Handbuch der techn. Mykologie T. I. Jena, 1904—1907 str. 461 tamże dalsza literatura.

[3]) R. S. Lillie, Amer. Journ. Of. Physiol. **20**. 127—167, 1907.

Vegesack'a [1]), którzy badali wpływ wstrząsów na ciśnienie osmotyczne, otrzymując wyniki niejasne i rozmaitego znaku. Działanie mieszania na przyspieszenie i zwiększenie koagulacji, zapoczątkowanej dodaniem elektrolitu badał H. Peine [2]), a Smoluchowski [3]) podał teorję działania mieszania, stwierdzającą, że działaniu temu podlegają cząsteczki tem łatwiej im są większe. Wszystkie te badania były okolicznościowo przeprowadzone jako uzupełnienie innych badań i noszą charakter tymczasowości.

Zamiast wstrząsów, postanowiłem użyć drgań, co jest i tańsze i łatwiejsze do uskutecznienia. Prawdopodobieństwo udania się tych doświadczeń, było, jak widać z powyższego przedstawienia rzeczy, dość znaczne. Pierwsze badania nad oddziaływaniem wstrząsów na roztwory koloidalne, wykonałem we fabryce, dlatego noszą one raczej cechę dążenia do wyklarowania cieczy aniżeli badania i analizowania samego zjawiska. Badałem naprzód działanie drgań na zawiesinach błękitu pruskiego. W dwu słojach miarowych, wybranych o ile możności o takich samych wymiarach, znajdowały się zawiesiny błękitu już skoalugowane. Jeden ze słojów poddawany był działaniu drgań, drugi spoczywał obok, jako kontrolny na nieelastycznej podstawie. Dla wywołania drgań w cieczy użyto najpierw drgania fundamentu turbiny parowej, a potem stolika sprężystego, na którym obracał się szybkobieżny (1800 obrotów na minutę), mały (1/32 K. M.) motorek elektryczny, tak zwany wentylatorowy. Wyniki opadania osadu były kontrolowane w różny sposób i dawały wyniki zgodne ze sobą.

Tablica I.

Odstawanie się błękitu pruskiego w cylindrach 1 litrowych:

Po czasie:	Bez wstrząsu odstało się:	Pod wpływem wstrąsu turbiny odstało się:
30 min.	20 cm^3	22 cm^3
1 g. 30 „	60 „	80 „
2 g. 30 „	118 „	145 „
3 g. 30 „	230 „	280 „
4 g. 45 „	290 „	355 „

Szybkość zatem opadania osadu zwiększała się dość znacznie, co można tłumaczyć tylko zwiększoną koagulacją cząsteczek. W następnych doświadczeniach chodziło o zmuszenie do krystalizacji roztworu żelazocyjaku wapniowego, który dzięki zawartości koloidów i zawiesin posiadał znaczną lepkość i nie krystalizował. Roztwór ten zawierał nadmiar wodorotlenku wa-

[1]) W. Biltz u. A. v. Vegesack. Z. f. phys. Chem. **68**. 357, 1909. **73**, 481, 1910.
[2]) H. Peine, Kolloidchem. Beih. **4**, 24, (1912). S. 30, 31.
[3]) M. Smoluchowski, Z. f. Phys. Chem. **92**, 155, (1917).

pniowego zawieszonego jako koloid. Wiadomo z praktyki laboratoryjnej, jak łatwo w stężonych roztworach soli wapniowych rozpuszcza się pozornie wodorotlenek wapniowy i daje ciecz gęstą, przypominającą roztwór gumy lub żelatyny. Usuwanie nadmiaru wodorotlenku wapniowego, czyto saturacją, czy też w inny sposób, jest w tym wypadku ze względu na charakter towarzyszącej soli niedopuszczalne. Zawiesiny wodorotlenku wapniowego, tworzą z solami związki adsorbcyjne, mogą też tworzyć związki chemiczne, tak zwane zasadowe sole. Roztwory żelazocyjanku wapniowego, przeznaczone do krystalizacji, miały skład następujący:

Ciężar właściwy przy 15° Cels.:	1.299	1.3574
% $Ca_2 Fe (CN_6)$	34.3	52.6
$Ca (OH)_2$ 1 l.	2.22 g.	3.8 g.
$Ca CO_3$ 1 l.	0.035 g.	0.16 g.
Lepkość w stopniach Englera	1. 73° E	

Były one silnie mętne, stały około 4 miesiące w niskiej temperaturze i zupełnie nie wykazały jakiejkolwiek skłonności do krystalizacji, co zresztą przy tej lepkości było do przewidzenia. Ciecz próbowano klarować najpierw w 1-litrowem naczyniu przy pomocy wstrząsu turbiny lub motorku i w różnym czasie 12 do 36 godzin uzyskiwano rzeczywiście zupełne wyjaśnienie cieczy; równocześnie zaczynało się wydzielanie kryształu. Ta natychmiastowa krystalizacja i niemożność jej wstrzymania, była przyczyną, że nie mogłem zbadać zmian fizycznych roztworów, tj. przynajmniej zmiany lepkości; zmiana ta wydawała się bardzo znaczną. Następne doświadczenia wykonano już z dwoma metrami sześciennymi roztworu, zawartego w sprężystym żelaznym krystalizatorze, z zawieszonemi prętami żelaznemi. Krystalizator i pręty zostały wprowadzone w drganie przy pomocy tego samego motorku co użyty w doświadczeniach laboratoryjnych. Sklarowanie cieczy i krystalizację, udało się uzyskać w przeciągu 6 dni. Na dnie utworzyła się gruba warstwa zanieczyszczeń, a pręty i ściany naczynia pokryły się pięknemi kryształami. Klarowanie było tam najszybsze, gdzie ściany i pręty szczególnie silnie drgały i skutkiem tego wytwarzały się fale stojące. W ten sposób cel był osiągnięty. Roztwór lepki z zawiesinami i koloidami został wyklarowany i wykrystalizował przy pomocy minimalnych, praktycznie żadnych inwestycyj i kosztów. Być może że ten sam cel dałby się uzyskać równie dobrze przy pomocy innych środków. Wybranie tej nowej drogi miało jednak także i inne przyczyny. Zależało mi w tym zadaniu, nietylko na sklarowaniu cieczy, tj. uwolnieniu jej od koloidów, ale i na zapoczątkowaniu krystalizacji stężonego przesyconego roztworu, co normalnie uzyskuje się przez dodanie kilku goto-

wych kryształków danego ciała. Jest rzeczą bardzo prawdopodobną, że wstrząsy i drgania działają szczególnie pobudzająco na zapoczątkowanie krystalizacji[1]). Możnaby nawet przypuszczać, że pocieranie pałeczką szklaną ścianek naczynia dla zapoczątkowania krystalizacji jest działaniem podobnem do wstrząsu. Badania Frickego[2]) wykazały, że tego rodzaju zapoczątkowanie krystalizacji należy głównie przypisać tworzeniu się przez pocieranie nowych świeżych powierzchni szkła. Sądzę, że także i drgania działają podniecająco na krystalizację, one to bowiem także wytwarzają na ścianach nowe powierzchnie. Zresztą pod wpływem drgań i wstrząsu może nawet ciało bezpostaciowe, przejść na krystaliczne. Gdy Carrey Lea[3]) wysłał koleją w próbówkach okazy srebra koloidalnego w niedość starannem opakowaniu, przyszły one na miejsce skrystalizowane. Dopiero próbki opakowane w wacie, chronione w ten sposób od wstrząsu, dały się transportować. Znanem jest wreszcie z metalografji, że materjały stale wystawiane na drgania i wstrząsy (osie kolejowe) zmieniają swoją strukturę na bardziej krystaliczną.

Powyższe fakty wskazują na korzyści stosowania drgań w laboratorjum a także czasem w technice tak do strącania koloidów, jak i do zapoczątkowania krystalizacji w zanieczyszczonach roztworach.

Pracę powyższą wykonaną z końcem r. 1923, postanowiłem obecnie dalej kontynuować i przystąpiłem do dalszych prób. Miały one za cel wyświetlenie, w jakim kierunku mają pójść badania ilościowe, aby zgłębić istotne przyczyny zjawiska i sam jego przebieg. Nadto trzeba było zdobyć pewne punkty orjentacyjne, aby przekonać się, czy samo zjawisko jest czyste, czy też skomplikowane, skutkiem działania jakichkolwiek ubocznych czynników.

Jako źródła drgań użyto znowu szybkobieżnego motorku na sprężystej drewnianej podstawie. Podstawa ta drga w każdem miejscu inaczej. Drganie motorku i szmery przenoszone przez płytę są różnorodne, zmieniające się co chwila skutkiem różnych tarć i uderzeń motoru w zależności od dobroci smarowania. Drgania zatem są każdej chwili odmienne, niedające się reprodukować w żadnym kierunku. Samo urządzenie zupełnie jednolitych drgań, z kamertonu, z odpowiedniemi rezonansami, wymagałoby szczegółowego studjum bez czego nie da się pomyśleć otrzymanie wyników, dających się reprodukować w sposób dowolny. Jako koloidu użyto kupnego djalizowanego wodorotlenku żelaza, który w roztworze wodnym badany pod ultramikroskopem, dawał zależnie od stężenia, mniejsze lub większe rozjaśnienie stożka Tyndalla. Poszczególnych cząsteczek natomiast nie było zupełnie wi-

---

[1]) Young i Sicklen, J. Amer. Chem. Soc. **35**, 1067, 1913, cytowany według A. Findlay Phasenlehre 1925, str. 47.

[2]) R. Fricke Z. f. Elektro-Chem. **28**, 244, (1922). **28**, 365, (1922). R. Fricke u. F. Rohman. ibidem, **29**, 400, **29**, 44, (1922), Kolloid-Zeitsch. **31**, 80, (1923).

[3]) l. c.

dać. W takich warunkach niezmiernie łatwo zorjentować się jakościowo w zjawiskach koagulacji, stożek bowiem w razie koagulacji koloidu staje się coraz jaśniejszy, potem widoczne są pojedyńcze cząsteczki, a w końcu zbijają się one w duże kłaczki. Badanie ilościowe przebiegu koagulacji, może się odbywać w dostatecznie rozcieńczonym roztworze, pod ultramikroskopem, gdy cząsteczki są od początku widzialne, przez liczenie cząstek, przez obserwację ich ruchliwości Browna i w polu elektrycznem lub wreszcie makroskopowo, przez badanie stopnia zmętnienia roztworu. Naczyńka użyto prostokątnego, szklanego, ze stałemi sądami, pozwalającemi brać w każdej chwili próbki z kilku wysokości słupa cieczy. Naczyńko stawiano zawsze w temsamem miejscu drgającej podstawy, a po kształcie i intenzywności fal stojących, orjentowano się, czy drgania są w przybliżeniu podobne do użytych w poprzednich doświadczeniach i czy zmiany w czasie samego doświadczenia nie są zbyt wielkie i rażące.

W pierwszych doświadczeniach, zależało mi na stwierdzeniu faktu, czy koagulasja następuje równomiernie w całej cieczy. Po półgodzinnem drganiu, wyciągnięto próbki po należytem odpuszczeniu cieczy tak, aby ewentualne działanie powierzchniowe sondy nie miało znaczenia. Próbka pierwsza z pod powierzchni okazała się silnie skoagulowaną. Próbka druga, w 1/3 wysokości naczynia, wykazała wyjaśnienie stożka Tyndalla, próbka trzecia w 2/3 wysokości naczynia słabe wyjaśnienie stożka Tyndalla, próbka czwarta 1 cm. ponad dnem nie wykazała wyraźnej różnicy. Po 1 godzinie wyniki te same koagulacja blisko powierzchni jeszcze silniejsza, wyjaśnienia stożka bardziej intensywne. Wniosek z tych doświadczeń, że fale zgęszczające i rozrzedzające wewnątrz płynu, mają małe znaczenie dla koagulacji a może nawet nie mają żadnego znaczenia, a rozświetlenie stożka możnaby przypisać cząsteczkom większym, które w tym czasie przedyfundowały. Powierzchnia płynu działa natomiast bardzo intensywnie. Stężenie badanego roztworu było 0.31 g. Fe_2O_3 na litr. W drugiem doświadczeniu użyto 0.119 g. Fe_2O_3 na litr; wyniki były identyczne.

Wobec tego, dla eliminowania działania powierzchni płynu, przykryto ją warstwą oleju raz 1 cm grubości, to znowu około 3 mm grubości, wreszcie najcieńszą możliwie warstewką, która przez swoje barwy tęczowe, wykazywała dokładne okrycie powierzchni. Przy wystawieniu naczyńka na drgania w wypadku pierwszym i drugim, nie było widać już fal stojących na powierzchni oleju, w wypadku trzecim były fale stojące jeszcze dość silne. W wypadku 1 i 2, wyjmując próbki co pół godziny, stwierdzałem coraz jaśniejszy stożek Tyndalla, w trzeciej godzinie były nawet chwilami małe cząsteczki widoczne. W wypadku trzecim po upływie pół godziny było widoczne silne rozświetlenie stożka Tyndalla, po dwóch godzinach widoczne małe cząsteczki; być może, że w czasie drgań przykrywająca powierzchnia oleju była rozdzieraną. W tych wszystkich doświadczeniach odpuszczałem

przy braniu próbki nieco cieczy, aby nie wziąć tej próbki, która się stykała ze szkłem sondy.

Należało teraz sprawdzić działanie drgającej powierzchni szkła. W tym celu naczyńko, napełnione znowu tym zamym roztworem, przykryto olejem i wpuszcono do niego rurkę szklaną, u której powierzchnia styku płynu z powietrzem, była także pokryta olejem. Po pół godzinie, odebrano próbki z cieczy. Stożek Tyndalla był nieco rozjaśniony, natomiast ciecz, znajdująca się w cienkiej rurce, była już częściowo skoagulowaną.

Celem stwierdzenia wyraźnego działania powierzchni szkła, wypełniono całe naczynie kulkami szklanemi, poprzednio należycie wymytemi. Użyto dla wywołania szybkiego efektu bardziej stężonych roztworów wodotlenku żelaza, zawierającego 0.39 g. Fe_2O_3 w litrze. Po 15 minutach wstrząsu, koagulacja była bardzo silna, bez względu na miejsce, z którego wyciągnięto próbki. Doświadczenie kontrolne ślepe (przy każdem doświadczeniu, prowadzono doświadczenia ślepe), bez wstrząsów, wykazało, że po 15 minutach także zaszła pewna, choć słabsza koagulacja. Jak widać z tego, wstrząs uczyniły koagulację silniejszą, dalej posuniętą. Sama koagulacja na powierzchni perełek, przypomina koagulację przy sączeniu przez bibułę lub piasek, sprawdzoną przez prof. Malarskiego. Przy takiej fitlracji, następuje przeładowanie cząsteczek dodatnio naładowanych. Nadto przypuścić można, że perełki szklane, sporządzane z najlichszego gatunku szkła, rozpuszczają się i dają bardzo wiele jonów OH', które koagulują.

Dla wyjaśnienia tej kwestji i wyeliminowania tego błędu, postanowiono użyć do następnych doświadczeń koloidu ujemnie naładowanego, a więc takiego, który nie mógłby ulegać koagulacji pod wpływem jonów OH' wysyłanych przez szkło. Wybrano koloid złota Zsigmondiego, otrzymany metodą formolową, który z natury rzeczy był bardzo rozcieńczony (około 0.05 g. Au. na litr) i dlatego wyniki uzyskane nie mogły być tak uderzające jak przy wodorotlenku żelaza, niemniej jednak były dzięki doskonałej widoczności cząsteczek dokładnie stwierdzalne. Roztwór ten w naczyńku kontrolnem, wypełnionem kuleczkami szklanemi, nie ulegał bez drgań widocznej zmianie. Poddany natomiast drganiu, już po pół godzinie wykazywał pewne zmiany. Po 9 godzinach wstrząsu z przerwami, widać było bardzo wiele cząsteczek już wcale dużych, tak, że działanie wstrząsów, choć o wiele mniejsze, niż w wypadku wodorotlenku żelaza, nie ulegało już przecież wątpliwości. A więc także ujemny koloid ulegał działaniu wstrząsów.

Powyższe doświadczenia dają niewątpliwie pewien wgląd w istotę zjawiska. Samo drganie wewnątrz płynu nie daje koagulacji wyraźnej, raczej zupełnie nie działa. Miejscem koagulacji jest powierzchnia styku z innymi medjami. W powyższych doświadczeniach, miejscem koagulacji była powierzchnia styku ze szkłem. Szkło mogło działać rozmaicie albo przez rozpuszczenie się i wydzielanie różnych jonów koagulujących, albo też jako

adsorbtyw, na którego polach elektromagnetycznych powierzchni rozgrywały się bliżej nieokreślone reakcje i zmiany wielkości cząsteczek. Drganie ma prawdopodobnie tylko wpływ uboczny, jako bardzo szczególny rodzaj mięszania i odrzucania cząstek skoagulowanych do środka cieczy. Wówczas już koagulacja idzie dalej, jako skutek naruszenia równowagi w zawiesinie.

Nie watpię, że przez użycie naczyń z innych materjałów, które będą różnie działały, a przedewszystkiem takich, które nie będą mogły działać chemicznie, a więc kwarcu i metali szlachetniejszych, uda się zbadać ściśle niezupełnie dotąd jeszcze wyjaśnione, szczegóły obserwowanych przezemnie zjawisk i zanalizować je aż do uzyskania zupełnie pewnych wyników.

ZE SPRAW ORGANIZACYJNYCH, GOSPODARCZYCH I HANDLOWYCH.

Monopol spirytusowy a przemysł chemiczny. — W sprawach Generalne Dyrekcji Służby Zdrowia.

W lutowym zeszycie „Przemysłu Chemicznego" poruszone zostały zagadnienia polityki cen spirytusu; wskazywaliśmy wówczas na niepomyślne ukształtowanie stosunków w odniesieniu do produkcji chemicznej i na kryjące się w tem niebezpieczeństwa dla wytwórczości rodzimej. Stwierdzić trzeba, że zabiegi przemysłu odniosły pewien skutek: cena spirytusu do fabrykacji eteru obniżona została do zł. 75 za 1 hektolitr 100%-owego spirytusu, cena surówki (spirytusu nieoczyszczonego), używanej przy produkcji sztucznego jedwabiu, ustalona została na zł. 48 za 1 hektolitr spirytusu 100%-owego. Wyłoniły się natomiast nowe trudności, nietylko w dziedzinie cen, lecz również kontroli pobieranego do przerobu spirytusu. Dotyczy to przedewszystkiem masowego wyrobu pachnideł i kosmetyków. Spirytus, przeznaczony do tego celu, sprzedawany jest wprawdzie po zł. 200 za 1 hektolitr, jednak przepisy, warunkujące możność nabywania alkoholu po powyższej cenie uniemożliwiają — w swej nowej formie — korzystanie ze spirytusu po zniżonej cenie.

Dotychczasowa kontrola władz skarbowych polegała na asystowaniu urzędnika przy denaturacji sprowadzonego do fabryki spirytusu i sprawdzaniu — drogą badania właściwych ksiąg oraz stanu magazynu — czy istotnie cały zapas zużyty został na produkcję. Obecnie wejść mają w życie nowe przepisy, tak uciążliwe dla producenta, zaś życiowo nierealne, że przy przestrzeganiu ich w całej rozciągłości i we wszystkich szczegółach — prowadzenie działalności przemysłowej w zakresie pachnideł i kosmetyków staje się dla uczciwego przedsiębiorcy zbyt trudne. Chodzi mianowicie o t. zw. „księgi rozchodu spirytusu", których idea polegać ma na tem, że winny one wskazywać, kto zakupił od producenta spirytus, zawarty w wytworzonych przez niego artykułach. Rzeczą jest ogólnie znaną, że jednakowego typu naczynia nie są nigdy tak doskonale jednakowe, by mieściły równe

zawartości — zaś różnice dochodzą tu niejednokrotnie do znaczniejszych odsetków. Przeciętne więc określanie zawartości alkoholu w preparacie, opakowanym w sposób jednakowy, zawodzi; powstają bowiem różnice, wynikające z niejednakowej objętości naczyń. Praktycznie przeto — wytwórca musiałby wyważać każdy flakonik perfum, flaszkę wody kolońskiej, butelkę eliksiru i t. p. (dodać należy — dwukrotnie, przed i po napełnieniu naczynia) i obliczać stąd ilości zawartego spirytusu w każdej indywidualnej dozie wytworu.

Życiowo podobna operacja jest oczywiście niemożliwa, jednak — pragnąc ściśle stosować się do żądań władz skarbowych — należy ją prowadzić, bowiem w przeciwnym razie nie uczyni się zadość przepisom, wymagającym dokładnego stwierdzenia, co się stało z każdą dziesiątą częścią litra alkoholu. Fabrykant jest więc zmuszony prowadzić „ewidencję" swych wytworów notując, że naprz. dnia 15 grudnia sprzedał firmie X, handlującej towarami galanteryjnemi: pół tuzina flaszek wody kolońskiej à 0,4, 3 flaszki à 0,3, 2 flakony perfum i t. d. — co odpowiada ilości alkoholu, jako wypadnie z podsumowania zawartości jego w każdem poszczególnem opakowaniu. Gdyby podobne — niesłychane zresztą — formalności utrącały nieuczciwym przedsiębiorcom możliwość malwersacji, możnaby rozważać całą sprawę pod tym właśnie kątem widzenia. Tak nie jest, gdyż należyta kontrola wymaga wówczas sprawdzenia u odbiorcy, czy istotnie nabył on towar, co znów zmusza do utrzymania specjalnych urzędników skarbowych, których jedynem zadaniem byłoby sprawdzanie tego faktu. Drobni odbiorcy nie prowadzą jednak najczęściej ksiąg handlowych, co czyni nieścisłą i nawet niemożliwą kontrolę odbioru przez nich artykułów perfumeryjnych i toaletowych.

W ostatecznym wyniku — wprowadzenie w życie przepisów o których mowa, doprowadza do absurdu produkcję artykułów perfumeryjnych i kosmetycznych, opartą na spirytusie: prowadzenie jej staje się niecelowem, utylizowanie spirytusu do celów powyższych odpada, konsumcja jego wobec tego maleje — wbrew zresztą ogólnemu interesowi gospodarczemu. Nasuwa się tedy konieczność takiego postawienia zagadnienia, by przepisy formalne nie hamowały właściwego i celowego rozwoju rodzimej wytwórczości.

W zakresie cen spirytusu nie zmieniła się — raczej pogorszyła — sytuacja w odniesieniu do masowej fabrykacji preparatów galenowych. Cena spirytusu przeznaczonego do tego celu jest taka sama, jak dla aptek. Argumenty wysuwane przez przemysł nie zdołały przekonać o konieczności rewizji postanowień powyższych oraz odnośnych przepisów. Decydującym momentem w całej sprawie było stanowisko Generalnej Dyrekcji Służby Zdrowia, instytucji przekształconej z dawnego Ministerstwa Zdrowia Publicznego. Zasadnicze zresztą ustosunkowanie rzeczowego Urzędu do polskiego przemysłu chemiczno-farmaceutycznego jest tak charakterystyczne i zgoła niezwykłe, że zasługuje na szkicowe choćby, ale nieco bliższe zajęcie się tą sprawą.

We wszystkich krajach zachodu wytwórczość fabryczna preparatów farmaceutycznych uważana jest słusznie za jedną z gałęzi przemysłu chemicznego, zasługującą na nie mniejszą opiekę państwową, niż inne dziedziny prudukcji. Inaczej jest w Polsce. Wytwórczość przemysłową artykułów farmaceutycznych pragnie się — drogą przepisów i rozporządzeń — wtłoczyć w ciasne ramki aptekarstwa. Jest to stanowisko dla przemysłu zdecydowanie krzywdzące. Zaprzecza się bowiem prawa dowolnej działalności przemysłowej

nie dając wzamian za to tych prerogatyw, które są zapewnione aptekom. Nie podobna na tem miejscu cytować szeregu drobnych zarządzeń, stwierdzających słuszność naszego poglądu na stanowisko Generalnej Dyrekcji Zdrowia. Ilustracyjnie tylko notujemy ostatni przykład świadczący rzeczowo-jak kształtują się omawiane zagadnienia.

Oto — w najbliższym już czasie obowiązywać zacznie przymusowy system kalkulacji preparatów farmaceutycznych, oparty na taksie aptekarskiej. Wynika stąd z jednej strony konieczność stosowania takich cen na poszczególne składniki preparatów, jakie wyznaczyła Dyrekcja, z drugiej — taksy za przygotowanie w wysokości odpowiadającej pracy aptecznej. W płaszczyźnie rentowności przedsiębiorstwa chemiczno-farmaceutycznego, takie ujęcie sprawy jest raczej zjawiskiem korzystnem, bowiem praca fabryczna kalkuluje się oczywiście taniej, niż rękodzielnicza. Jednak sama koncepcja oparcia wyrachowań produkcji przemysłowej na takiej podstawie fest faktem dowodzącym nierozumienia istoty wytwórczości w dużej skali, tem więcej przykrym, że obmyślanym przez instytucję państwową. Nie pozwala on przemysłowcowi kalkulować tak, jak mu nakazuje racja gospodarcza, lecz według przepisów w sposób dość wątpliwy skonstruowanych. Wchodzi tu również w grę okoliczność dodatkowa: ceny „surowców" do produkcji farmaceutycznej zmieniają się na rynku znacznie częściej, niż to może przewidzieć taksa aptekarska, przeto konieczna płynność kalkulacji jest również podważona. Całe zresztą rozporządzenie jest wybitne nieżyciowe i nosi charakter wyraźnie doktrynerski. Autorowie jego wskazują na mieszczącą się rzekomo w omawianych przepisach ideę ochrony spożywcy, zwłaszcza przed wyzyskiem producenta zagranicznego. Zapominają przy tem o jednem: oto zagraniczne preparaty farmaceutyczne, których obecna cena jest wyższa od wyliczenia, wynikającego z taksy — nie będą wprawdzie sprzedawane oficjalnie, lecz tem więcej wzrosną w cenie. — Przemysł zaś krajowy, skrępowany powijakami złośliwej opiekunki, zacznie przejawiać oznaki uwiędu starczego: inicjatywa w kierunku wytwórczości nowych preparatów zaniknie; te z nich, których produkcja — w nielicznych wprawdzie wypadkach — przestanie się opłacać w konsekwencji rzeczonych przepisów, nie będą oczywiście fabrykowane w Polsce (wytwarzanie drobnych ilości naprzykład granulek w aptekach jest nie do pomyślenia).

Najbardziej jednak istotnym momentem cołokształtu sprawy jest narzucanie instytucji prywatnej przez instytucję państwową nietylko szablonu kalkulacyjnego, lecz nawet drobnych jego szczegółów. Czyż byłby to nowy powiew etatyzmu w polskiem życiu gospodarczem? Obecna linja polityki ekonomicznej Rządu zdaje się nie potwierdzać słuszności takiego poglądu. Pozostaje przeto jedna tylko możliwość — brak skoordynowania poczynań organów wykonawczych z zasadniczemi poglądami gospodarczemi. Jeśli tak, to oczekiwać należy rewizji dotychczasowych, niebezpiecznych — dodać trzeba — eksperymentów.

W chwili, gdy toczą się w Berlinie rokowania o zawarciu traktatu handlowego między dwiema niepodległemi i suwerennemi republikami — Polską i Niemiecką: administracja znanego ogólnie fachowego czasopisma chemicznego „Chemiker Zeitung" zdaje się nie wiedzieć nietylko o istnieniu Państwa Polskiego, lecz nawet o zakończeniu wojny i kresie paroletniej okupacji w Polsce. Oto fabryka produktów suchej destylacji drzewa w Haj-

nówce, założona, jak wiadomo, w Puszczy Białowieskiej jeszcze podczas wojny, rozwijająca się zaś dziś najpomyślniej, otrzymała okazowy egzemplarz „Chemiker Zeitung“ adresowany jak następuje: Holzverkohlungsanstalt Geinowka der Militär-Forstvelwaltung Bialowies. Feldpostation 138“.

Doprawdy, niewiadomo co bardziej podziwiać: czy złą wolę administracji czasopisma, czy niewątpliwy przebłysk humoru, tkwiący w prima-aprilisowym koncepcie dobrodusznych Sasów z Cöthen.

Inż. T. Zamoyski.

Wystawa Przemysłu Wojennego.

W państwach Europy zachodniej i Stanach Zjednoczonych A. P. o dorobku i postępach narodu na polu rozwoju przemysłowego mówią zarówno wielkie muzea, jak i potężne wystawy wszechświatowe. Polska dotąd nie posiada ani jednego muzeum przemysłowego w szerokim tego słowa znaczeniu, jak również, ani jednej wystawy stałej obrazującej całokształt wytwórczości przemysłu krajowego. Fragmentaryczne zobrazowanie wytwórczości pewnych gałęzi miało miejsce na organizowanych ostatniemi laty targach i wystawach czasowych, zarówno krajowych, jak i zagranicznych. Dorywczo zebrane okazy niektórych wyrobów przemysłowych posiadają nieliczne muzea rolniczo-przemysłowe, jak również niektóre wyższe i średnie zakłady naukowe.

Latem roku ubiegłego, w łonie Dep. X. Przem. Woj., powstał projekt urządzenia wystawy wyrobów przemysłu wojennego, z natury rzeczy ściśle związanego z całym przemysłem krajowym.

Czas dłuższy trwały prace przygotowawcze mające na celu opracowanie odnośnych projektów, jak również pertraktacje, dążące do uzgodnienia w tej sprawie stanowiska M. S. Wojsk. z życzeniami i dezyderatami poszczególnych gałęzi przemysłowych, występujących w charakterze przyszłych wystawców. Obecnie sprawa cała weszła na tory realne. Na zasadzie osiągniętego porozumienia, opracowane zostały ostateczne plany i powzięta decyzja urządzenia wystawy przemysłu wojennego w sali konferencyjnej Departamentu X., w gmachu M. S. Wojsk. w Warszawie, przy ul. Nowowiejskiej; będzie ona mieć charakter wystawy stałej, obejmującej nietylko wyroby fabryk pracujących bezpośrednio dla armji, lecz również i tych wytwórni, które z przemysłem wojennym są choć pośrednio, lecz organicznie związane. W miarę zachodzących zmian, w charakterze wytwórczości poszczególnych fabryk, odpowiednim zmianom ulegać będzie również dobór eksponatów, odnośnych wytwórni, na wystawie; dzięki temu wystawa będzie mogła być stałym odzwierciadleniem ogólnego stanu polskiego przemysłu.

Tak zorganizowana wystawa przyniesie bezwątpienia wielką korzyść nietylko M. S. Wojsk. i poszczególnym gałęziom przemysłu polskiego, lecz będzie stanowić jednocześnie podwalinę dla przyszłego polskiego muzeum przemysłowego, które zobrazuje całkowity dorobek Rzeczypospolitej osiągnięty na polu uprzemysłowienia kraju.

Bezpośrednio, zaś, wystawa taka umożliwia przemysłowcom polskim przedstawienie M. S. Wojsk., w postaci eksponatów, swych możności produkcyjnych, w zakresie pokrywania potrzeb armji. Dzięki temu M. S. Wojsk. mając możność dokładnego poinformowania się o stanie wytwórczości krajowej,

będzie mogło ograniczyć do minimum korzystanie z usług zagranicy przy pokrywaniu swego zapotrzebowania. Takie wzajemne poznanie się umożliwi obu stronom nawiązanie ściślejszego, jak dotąd kontraktu, co bezwątpienia, przyczyni się do rozwoju przemysłu, a co zatem idzie do polepszenia gospodarczego stanu kraju i stopniowego zapewnienia Polsce podstaw samowystarczalności gospodarczej, do której dzisiaj dążyć winno każde państwo.

Prócz polskich sfer wojskowych będą mogli zapoznać się z postępem przemysłu naszego misje wojskowe państw zaprzyjaźnionych, goszczone w Polsce, — co ewentualnie może wpłynąć na ożywienie naszych stosunków handlowych z zagranicą.

Projektowana wystawa ma objąć cały szereg gałęzi przemysłowych a mianowicie: przemysł chemiczny (wraz z gumowym i gazowym), włókienniczy, naftowy (bitumiczny), spożywczy, garbarski, górniczy, hutniczy, metalowy, amunicyjny, elektrotechniczny, sanitarno-optyczny, lotniczy i samochodowy. Urządzeniem całej wystawy zajmuje się z ramienia M. S. Wojsk. inż. Miączyński, udzielający informacji w Depart. X. Przem. Woj., w gmachu Ministerstwa, w godzinach między $8\frac{1}{2}$ i $11\frac{1}{2}$ rano.

Organizacją działu chemicznego zajmuje się referat chemiczny Dep. X., działający w ścisłym porozumieniu ze Związkiem Przemysłu Chemicznego, którego przedstawiciele w osobach dr. S. Otolskiego, inż. K. Ginsberga i inż. T. Zamoyskiego, wchodzą w skład komitetu wystawowego. Zarząd Związku na posiedzeniu w dn. 30 marca r. b. postanowił zwrócić się do wszystkich swych członków z wezwaniem do wzięcia, we własnym dobrze zrozumianym interesie, jaknajliczniejszego udziału w wystawie, której bezpośrednim zadaniem jest informowanie sfer wojskowych o krajowych źródłach wytwórczości i zakupu.

Orso.

Przerób kości surowych w Polsce, a obecne zastosowanie fosforu w przemyśle krajowym.

Już przed wojną, na terenie zwłaszcza byłej Kongresówki, jedną z najbardziej rozwiniętych gałęzi przemysłu chemicznego w Polsce był wyrób sztucznych nawozów, zawierających fosfór, a mianowicie superfosfatów mineralnych (z fosforytów importowanych z zagranicy) oraz superfosfatów kostnych (z kości surowych). Z tą ostatnią fabrykacją łączy się produkcja mączki kostnej (ekstrahowanej benzyną odklejonej i nieodklejonej), śrutu kostnego (nieodklejonego), mąki kostnej „parzonej“ (nieekstrahowanej i nieodklejowanej), oleiny, stearyny, łoju kostnego, kleju kostnego oraz gliceryny (technicznej i dynamitowej).

Fabryki nasze położone w b. zaborze rosyjskim korzystały wówczas z kości zbieranych nietylko na terytorjum b. Królestwa Polskiego, lecz również importowały znaczne ich ilości z Rosji, działając w porozumieniu z konsorcjum rosyjskiem „Obszczestwo Kostjeobżigatielnych zawodow“. Na zasadzie tego porozumienia, zawartego przez Tow. Akc. „Strem“, posiadające wówczas fabryki przerabiające kości surowe w Strzemieszycach, Chojnach i Tarchominie, oraz Odessie, z wyżej wspomnianem Tow. Ros. zwanem „Okazatem“, zakupu kości we wschodniej i południowo-wschodniej Rosji dokonywał wyłącznie „Strem“, pozostawiając „Okazat'owi“ resztę terytorjum rosyjskiego.

Przed wojną przerabiano na ziemiach polskich około 3.000 wagonów

kości surowych, z których lwia część była importowana z Rosji (wytwórnia „Strem'u“ przerabiały 2.000 wagonów); obecnie wszystkie wytwórnie polskie przerabiają zaledwie 1.000 wagonów kości, dostarczanych nieomal wyłącznie przez Polskę samą. Dzięki temu wszystkie fabryki polskie, odczuwając w dobie obecnej wielki brak surowych kości, były zmuszone znacznie zredukować wytwórczość; zakup surowca i repartycja między poszczególnemi fabrykami polskiemi odbywa się na zasadzie wspólnego porozumienia. „Strem“ zamknął swe fabryki w Tarchominie i Łodzi, przekazując cały zapas przypadających dlań kości fabrykom swym w Zniesieniu pod Lwowem i Strzemieszycach, mogącym pracować dzięki temu, całą parą. Fabryki „R. Maya“ pod Poznaniem i „Agrochemja“ w Oświęcimiu pracują w stosunku 60—70%, zaś „Ceres“ na Górnym Śląsku, jedynie 50% w stosunku, do swej normalnej wytwórczości.

Przywóz kości surowych z Rosji w dobie powojennej zupełnie ustał, zaś import z innych państw jest minimalny i nosi charakter raczej przypadkowy, ponieważ wszyscy starają się uniemożliwić eksport tak cennego surowca jakim są kości surowe.

Tą drogą poszła również i Polska, wprowadzając początkowo zakaz wywozu kości surowych, zaś od roku 1923 prohibicyjną stawkę wywozową, w sumie 4 zł. od 100 kg, co wynosi, przy cenie ca. 10 zł. na 100 kg. kości surowych (loco fabryka), minimalnie 40% ad valorem. Dokładnych danych, tyczących się eksportu i importu kości surowych niemielonych do Polski statystyka nasza nie posiada, ponieważ Urząd Statystyczny podaje liczby, tyczące się kości surowych niemielonych, w rubryce „nawozy naturalne“, obejmujące również guano i mierzwę ptasią.

Łączne cyfry oficjalne Urzędu Statystycznego za lata 1922 i 1923 wykazują w tej pozycji:

	rok 1922	rok 1923
przywóz	480 wag.	559 wag.
wywóz	73 „	1 „

t. j. przywóz różnych nawozów naturalnych (wraz z kośćmi surowemi niemielonemi) w tym okresie stale wzrasta; jaki jednakże procent z przywozu tego przypada na kości surowe, niemielone, nie można nawet w przybliżeniu określić; będą to jednakże w każdym razie rzeczy niewielkie, z powodów wyżej wymienionych.

Oficjalnie podana ilość wywożonych nawozów naturalnych spadła w roku 1923 do jednego wagonu (wobec 73 wagonów w roku 1922); cyfra odnośnej pozycji, obejmując również kości surowe, stwierdzałaby oficjalnie, iż wywóz kości tych faktycznie nie istnieje. Dane otrzymane od zainteresowanych kół przemysłowych mówią nieco inaczej. W ostatnich zwłaszcza czasach Niemcy, podwyższając cenę za dobre kości surowe do 10 marek złotych za 100 kg, spowodowały, że pewna ilość tego surowca wydostaje się z Polski przez terytorjum Gdańska. Wchodzą tu w grę jedynie kości wysokiego gatunku, posiadające dużą zawartość tłuszczu i kleju, otrzymywane z G. Śląska i terytorjum Wolnego miasta Gdańska, gdzie hodowla bydła stoi najwyżej; kości surowe z innych dzielnic Polski są wywożone w mniejszym stopniu.

Istnieje natomiast wywóz pewnej ilości kości obrobionych, czy to w formie:

a) „mączki parzonej“ (otrzymywanej z kości surowych po ich złama-

niu, ekstrahowaniu benzyną lub wodą i zmieleniu; zawiera ona 22—24% P_2O_5 i $4\frac{1}{2}$% N).

b) śrutu kostnego (otrzymywanego z kości surowych po ich złamaniu, ekstrahowaniu benzyną i polerowaniu w specjalnych bębnach; zawiera on 22—24% P_2O_5 i $4\frac{1}{2}$% N).

c) mączki bębnowej (otrzymywanej, jako produkt uboczny przy polerowaniu śrutu kostnego; w skład jej wchodzą poza drobnemi kośćmi również odpadki szczeciny, włosia, kopyt, rogów, żył, kawałków mięsa etc.).

Mączka bębnowa, zwana także „szarą", zawierająca około 15% P_2O_5 i 4% N, nie nadaje się do dalszej przeróbki, znajdując jedynie bezpośrednie, zastosowanie, jako nawóz sztuczny.

d) mączki odklejonej (otrzymywanej z kości, po ich złamaniu ekstrahowaniu benzyną, odklejeniu i zmieleniu, o zawartości 30% P_2O_5 i 1% N).

e) węgla kostnego (otrzymywanego przez palenie kości surowych).

Wszelkie produkty, otrzymywane z kości surowych, w drodze częściowej nawet obróbki, nie opłacają obecnie przy eksporcie żadnej stawki wywozowej. Stan ten nie jest zgodny z interesami kraju, jako całości gospodarczej, odpowiadając jedynie interesom poszczególnych przemysłowców. Ci ostatni, korzystając z chwiejności rynku, wytwarzają na eksport właśnie te produkty, za które dzięki chwilowej konjunkturze, udaje się uzyskiwać wyższe ceny, nie licząc się z ogólnemi potrzebami kraju. Tego rodzaju postępowanie godzi w interesy rolnictwa używającego superfosfatów kostnych, w charakterze nawozów sztucznych i pewnych gałęzi przemysłu, przerabiających kości na klej, żelatynę i tłuszcze kostne, pozbawjając je cennych produktów fosforowo-azotowych, zawierających spore ilości tłuszczów i kleju.

Z powyższych względów, celem dalszego utrudnienia eksportu kości surowych, oraz pewnych gatunków kości częściowo obrobionych, wskazanem jest:

a) podniesienie stawki wywozowej na kości surowe mielone i niemielone z 4 zł. do 6 zł. od 100 kg.

b) wprowadzenie zróżniczkowanych stawek wywozowych na mączkę parzoną, śrut kostny, ewent. węgiel kostny.

c) zezwolenie na eksport bez wszelkich opłat tylko produktów ostatecznych, otrzymanych z kości, a używanych w charakterze nawozów sztucznych, jak mączka bębnowa (szara), mączka oklejona etc.

Zarządzenie to umożliwi pozostanie w kraju nietylko zasadniczego surowca, jakim są kości surowe, lecz i cennych półproduktów, jak śrut kostny i mączka parzona, których dalsza przeróbka, może być z korzyścią dla przemysłu, kontynuowana w kraju.

Należy podkreślić, iż popiół z kości surowych jest ponadto najlepszym surowcem, do fabrykacji fosforu, zawierając, stosunkowo, największą ilość P_2O_5 ($39\frac{1}{2}$%) i względnie najmniejszą uciążliwych domieszek, w postaci soli glinu i żelaza (0,17%). Najbogatsze zaś rudy naturalne zawierają 25—35% P_2O_5, oraz 1,46% do 8,4% Al_2O_3; są to fosforyty naturalne (trójfosforany wapnia), oraz Wawellit (fosforan glinu), spotykany w Ameryce.

Fosfor produkowany jest obecnie dwoma, przeważnie, sposobami:

1) sposób Pelletier, polegający na redukcji fosforanów węglem, w retortach, przy temperaturze 1200°.

2) sposób Wöhlera, drogą redukcji fosforanów węglem, w obecności

krzemionki (piasek) sposobem elektrotechnicznym, w piecach elektrycznych, przy temperaturze 1500°.

Biały fosfor stosowano uprzednio głównie do fabrykacji zapałek, obecnie ta gałęź przemysłu nie zużywa go zupełnie. Dzisiaj biały fosfor znajduje przeważnie zastosowanie w przemyśle metalurgicznym do fabrykacji stopów łącznie z miedzią, cyną i bronzem, oraz jako surowiec do wyrobu fosforu czerwonego, i szeregu związków chemicznych organicznych i nieorganicznych, używanych dla celów farmaceutycznych (trucizna dla szczurów), chemiczno-analitycznych (pochłanianie tlenu) i przy fabrykacji syntetycznych związków organicznych. Podczas wojny światowej znalazł on częściowo zastosowanie do wytwarzania zasłon dymowych, bomb lotniczych oraz bomb zapalających (zawierających fosfor rozpuszczony w siarczku węgla).

Fosfor czerwony używany jest, jako główna część składowa masy zapalnej Schwieninga (stosowanej przy nowoczesnej fabrykacji zapałek), w mieszaninie z chloranem potasu i ołowianem wapnia, oraz składnikami wiążącemi, wywołującemi tarcie i barwiącemi; w mniejszych ilościach używa go się przy fabrykacji ogni sztucznych, lamp żarowych i syntetycznych związków organicznych.

W Polsce dotąd fabrykacji fosforu nie posiadamy, nie dlatego, jednakże, by uruchomienie jej było związane z wielkiemi trudnościami, z punktu widzenia fachowego, ale jedynie dlatego, że zapotrzebowanie rynku polskiego jest stosunkowo tak małe, iż wytwórczość by się nie opłacała. Akc. Tow. „Strem" wyraża gotowość uruchomienia odnośnej produkcji z chwilą, gdy rynek krajowy da możność zbytu. Obecnie pewnych niewielkich ilości fosforu potrzebuje tylko przemysł zapałczany i przemysł chemiczny dla celów syntetycznych i analitycznych.

Co się tyczy przemysłu wojennego, to w czasie wojny światowej używano fosforu, przejściowo, do wyrobu pocisków armatnich (w celu wytwarzania zasłon dymowych), naboji karabinowych (przy strzałach smugowych), oraz do fabrykacji bomb zapalających. Okazał się on jednakże zbyt drogi w porównaniu z bezwodnikiem kwasu siarkowego, pomimo iż na wagę 1 kg. fosforu daje 5 kg. mgły dymowej, zaś 1 kg. bezwodnika kwasu siarkowego, tylko 1½ kg. mgły dymowej.

W przyszłości polski przemysł wojenny będzie zapewne potrzebował pewnych ilości fosforu do wyrobu amunicji dymowej i smugowej, ewent. bomb zapalających; dzisiaj odnośnej produkcji w kraju nie posiadamy; przy produkcji gazów bojowych fosfor zawsze był stosowany jedynie w minimalnych ilościach, obecnie w Polsce w tej gałęzi przewysłu wojennego nie znajduje on żadnego zastosowania, a w przyszłości jeżeli znajdzie, to w każdym razie minimalne.

Orso.

Wydawca: „Chemiczny Instytut Badawczy", Lwów.
Redaktor odpowiedzialny: Prof. Dr. Kazimierz Kling.

Z DRUKARNI ZAKŁADU NARODOWEGO IMIENIA OSSOLIŃSKICH WE LWOWIE
pod zarządem Józefa Ziembińskiego.